

Activación química de nanoarcillas y su aplicación en la remoción de metales pesados

Nelly M. Rosas, Víctor H. Guerrero

Departamento de Materiales. Facultad de Ingeniería
Mecánica
Escuela Politécnica Nacional
Quito, Ecuador
lanum.fim@epn.edu.ec

Fabricio Cañar

Facultad de Ingeniería Química
Escuela Politécnica Nacional
Quito, Ecuador
lanum.fim@epn.edu.ec

Resumen—La eliminación de metales pesados de las aguas residuales es un problema de interés mundial, debido a los efectos perjudiciales sobre el medio ambiente. El uso de arcillas activadas es uno de los métodos de tratamiento prometedor que se está siendo investigando. En este trabajo se estudia la capacidad de remoción de níquel (II) de soluciones sintéticas utilizando arcillas modificadas químicamente. En cuanto al proceso de modificación química, se muestra que el uso de una sal de sodio aumenta la capacidad de intercambio catiónico de 32 meq/100 g de arcilla a 50 meq/100 g de arcilla. Esto es debido al cambio del espacio interlamilar entre las capas de la arcilla. Para la medición de la capacidad de remoción de níquel (II) utilizando la arcilla activada, se prepararon varias soluciones sintéticas de níquel usando 1 g/l de níquel (II) y se varió el pH y la concentración de arcilla. La arcilla se caracterizó por técnicas instrumentales tales como la difracción de rayos X (DRX), dispersión de luz láser (DLS), microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis termogravimétrico (TGA). Los resultados muestran que 94,6 mg de níquel (II) fueron removidos por gramo de arcilla activada con un tamaño de partícula igual a 382 nm. Las condiciones experimentales para la máxima extracción de níquel (II) incluyen un pH igual a 8 y una concentración de arcilla de 1% (m/v), eliminando de este modo el 92% de los iones metálicos de la solución inicial. Tal rendimiento es mejor que el obtenido en otros estudios ya que se elimina un mayor porcentaje de níquel (II) con una menor cantidad de arcilla activada.

Palabras clave—nanoarcillas, capacidad de intercambio catiónico, activación, níquel (II).

I. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, los recursos hídricos están siendo limitados aunque su demanda de consumo ha ido cada vez en aumento. Por ello, se han desencadenado a nivel mundial algunas prácticas innovadoras de gestión del agua, las cuales pretenden minimizar los impactos causados en los recursos hídricos por la contaminación industrial [1]. Algunos de los contaminantes más tóxicos que se pueden encontrar en las aguas residuales son los metales pesados, dentro de este grupo el níquel (II) es uno de los más contaminantes. Este metal es generado por ciertas industrias que fabrican o utilizan níquel o sus aleaciones, plantas generadoras de energía, procesamiento de minerales, galvanoplastia, entre otras [2]. Los metales pesados en las aguas residuales industriales pueden ser eliminados por técnicas de tratamiento como son intercambio iónico, nanofiltración, precipitación, adsorción y

coagulación/coprecipitación [1]. Una técnica de bajo costo y de fácil procesamiento es la utilización de arcillas para remover estos metales.

Las arcillas son sólidos de superficie polianiónica constituidas por láminas moleculares con arreglos tetraédricos de sílice y octaédricos de alúmina. Estos arreglos se encuentran unidos covalentemente en relación Si:Al (2:1). Debido a la flexibilidad estructural de sus láminas, las arcillas pueden adoptar una geometría apta para insertar una especie llamada huésped (átomos, moléculas o iones). Dentro de esta estructura los espacios interlaminares pueden ser modificados por cierto tipo de especies anfífilas como son los surfactantes. La intercalación de un huésped en sistemas sólidos laminares permite aplicaciones como absorbentes de contaminantes en el tratamiento de agua, sensores químicos y membranas artificiales [3].

Algunas de las características físico-químicas que presentan las arcillas son tamaños de partícula inferiores a 2 μm [4], gran superficie específica, estabilidad química y mecánica, alta capacidad de intercambio catiónico, tendencia a retener agua en los sitios interlaminares [2], morfología laminar, porque forman parte de la familia de los filosilicatos, y la posibilidad de sustituciones isomórficas. Esta última característica permite la aparición de cargas en las láminas y la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlamilar. Como consecuencia de estos factores, las arcillas presentan un valor elevado del área superficial entre 80 a 300 m^2/g [5], con enlaces no saturados [6].

Los procesos de purificación de las arcillas consisten en la eliminación de materia orgánica, carbonatos y demás impurezas no deseadas, con el fin de que estas sustancias no influyan el proceso de activación de las arcillas. En este proceso se incluye el tamizado de la arcilla y procesos de reacción con soluciones de agua oxigenada para la eliminación de materia orgánica [7] y de ácido clorhídrico para la eliminación de carbonatos y otras impurezas [8].

El proceso de activación se realiza con la arcilla purificada e incluye algunos procesos físicos y químicos que tienen por objeto mejorar o potenciar algunas de sus propiedades para determinadas aplicaciones industriales [7]. La arcilla se puede activar mediante una activación ácida o una activación sódica. La activación ácida se realiza con un ácido mineral que puede

ser ácido clorhídrico o ácido sulfúrico, pero se debe tener en cuenta que una activación excesiva puede provocar pérdida de porosidad y fuerza ácida en la arcilla [9]. La activación sódica se realiza mediante el contacto de la arcilla con una solución sódica durante un tiempo determinado. Esta sal puede ser carbonato de sodio o cloruro de sodio. La activación sódica es mucho más sencilla y efectiva porque al intercambiar el catión divalente calcio presente en la arcilla por el catión monovalente sodio, mejora la estabilidad y la dispersión de la arcilla en el agua [10]. Además, debido a que el sodio es un catión de menor tamaño atómico, la superficie específica de la arcilla aumentará al igual que su capacidad de intercambio catiónico, favoreciendo de esta manera el contacto entre la arcilla y el compuesto que se desea remover.

La capacidad de intercambio catiónico (CEC, por sus siglas en inglés) es una medida de la cantidad de sitios cargados negativamente en la superficie de la arcilla que pueden captar o retener iones cargados positivamente [11]. Las arcillas al ser modificadas químicamente, con una sal sódica o una sal de alquilamonio, aumentan su CEC significativamente y pueden tener una mayor capacidad de adsorción de ciertos compuestos. Por ejemplo, las bentonitas sódicas pueden ser modificadas con sales de alquilamonio para transformarlas de hidrofílicas a organofílicas aumentando su espaciado interlamina de 12,69 a 15,04 Å, al igual que su capacidad de adsorción [12].

Algunos de los métodos más conocidos y utilizados para la determinación de la capacidad de intercambio catiónico de la arcilla son el método del azul de metileno, el método del acetato de amonio y el método del cloruro de bario. Este último método es más preciso y da una medida directa de la capacidad de intercambio catiónico de la arcilla [13].

Los tratamientos más conocidos para remover metales pesados de efluentes líquidos son la neutralización y precipitación química, adsorción por carbón activado, osmosis inversa, técnicas de flotación de espuma, cementación, entre otros. La técnica más utilizada es la neutralización pero la mayor desventaja que presenta este procedimiento es la generación de altos volúmenes de lodos y el alto costo para su disposición final. La remoción de metales pesados mediante la utilización de arcillas modificadas ofrece una mejor alternativa frente a los métodos convencionales, debido a su bajo costo, reducción del volumen de lodos y la concentración de los contaminantes facilitando así su disposición final [14].

La remoción de los metales pesados de aguas sintéticas se da por el proceso de adsorción. Este proceso se considera como un fenómeno superficial que permite separar una sustancia que se encuentra en una fase fluida para se acumule sobre la superficie de un sólido. Los procesos de adsorción pueden ser de clasificados en tres tipos de acuerdo con la atracción entre el soluto y el adsorbente en: físico, químico y por intercambio iónico. La adsorción física se debe a las fuerzas de Van Der Waals entre los iones del soluto y la superficie del sólido, en este caso la sustancia adsorbida no se encuentra fija a la superficie del sólido por lo que se mueve libremente dentro de la interfase. La adsorción química se debe a la interacción química entre la sustancia adsorbida y el adsorbente, formando enlaces fuertes localizados en los centros activos del adsorbente. La adsorción por intercambio iónico o adsorción

por intercambio se da debido a que los iones de la sustancia adsorbida se acumulan o se concentran en la superficie del adsorbente debido a la atracción electrostática que muestran los lugares cargados de la superficie. Generalmente, la mayoría de los procesos de adsorción son una combinación de los tres tipos y no es sencillo distinguir o diferenciar entre la adsorción física y química [15, 16].

En este trabajo se estudia el efecto que produce en el proceso de activación de la arcilla, la variación de la concentración del cloruro de sodio, mediante la determinación de la capacidad de intercambio catiónico. Además, se evalúa la capacidad de las nanoarcillas activadas para la remoción de metales pesados, como el níquel (II), de soluciones sintéticas a diferentes rangos de pH y diferente cantidad de arcilla.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

A. Materiales y Equipos

Para este trabajo se utilizó arcilla natural, procedente de la ciudad de Cuenca, en Ecuador. Los reactivos que se utilizaron durante la purificación, activación química y determinación de la CEC mediante el método del cloruro de bario fueron peróxido de hidrógeno, ácido clorhídrico, cloruro de sodio, cloruro de bario, sulfato de magnesio, ácido sulfúrico e hidróxido de sodio. Para la preparación de las soluciones sintéticas de níquel (II) de concentraciones conocidas se utilizó sulfato de níquel hexahidratado. Para la determinación de la cantidad de níquel (II) no removido se utilizaron los reactivos tftato fosfato, EDTA, indicador PAN de la empresa HACH y agua destilada. Todos los reactivos químicos fueron de grado analítico.

La caracterización de la arcilla se realizó de acuerdo técnicas instrumentales que permitieron establecer la morfología, la composición y el tamaño de las partículas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis termogravimétrico (TGA) y dispersión de luz láser (DLS). Para ello se utilizó un microscopio electrónico de barrido Aspex Psem XpresTM, un analizador termogravimétrico TGA Q500 y un analizador de tamaño de partículas Brookhaven 90 Plus. Para determinar la cantidad de níquel removido de las soluciones sintéticas se utilizó un espectrofotómetro UV-VIS HACH modelo DR2800 a una λ igual a 560 nm. Además, se emplearon varios equipos como una centrífuga, una balanza analítica, una estufa, entre otros.

B. Metodología experimental

La arcilla natural fue molida y tamizada en una malla 270, con el objeto de eliminar la mayor cantidad de partículas de mayor tamaño e impurezas. Para la purificación de la arcilla se siguió el procedimiento descrito por Perugachi (2006) con ciertas modificaciones [8]. Este proceso se inició colocando en una relación de arcilla/peróxido de hidrógeno 90 volúmenes igual a 1 g/4 ml y se dejó reaccionar por 24 horas, con el fin de eliminar la materia orgánica. Posteriormente, se centrifugó y eliminó el sobrenadante. La arcilla obtenida fue sometida a un proceso de acidificación por 2 horas con agitación constante para eliminar los carbonatos, utilizando ácido clorhídrico al 10% v/v. Transcurrido este tiempo, se dejó sedimentar la arcilla

por 12 horas y posteriormente se realizaron procesos de lavado, con agua destilada, y centrifugado hasta un pH neutro para eliminar los cloruros presentes. La solución fue regulada a pH neutro con hidróxido de sodio 0,1 N.

El proceso de activación se realizó de acuerdo al procedimiento planteado por Perugachi (2006) con algunas modificaciones. Este proceso se realizó con una sal de cloruro de sodio a diferentes concentraciones e iguales a 0,1, 0,5, 1,0 y 2,0 M considerando un tiempo de agitación de 24 horas y una relación g de arcilla/ml de cloruro de sodio igual a 1/5. Transcurrido este tiempo la solución fue lavada hasta eliminar el exceso de cloruro de sodio y se realizó un proceso de secado a 60°C por 24 horas [8].

Con el fin de comprobar el aumento de la capacidad de intercambio catiónico de la arcilla después de la activación sódica se realizó la determinación de la CEC tanto para la arcilla natural como para la arcilla activada mediante el método del cloruro de bario [13].

Para la remoción de níquel (II) de aguas sintéticas se utilizaron para todos los ensayos 50 ml de una solución 1 g/l de níquel (II) y la arcilla activada con mayor CEC. Se realizaron ensayos preliminares en los que se consideraron como parámetros la cantidad de arcilla purificada, la agitación, la temperatura y el tiempo de agitación. Como variable del proceso se consideró el pH en un rango comprendido entre 7,0, 7,5, 7,7 y 8,0. El proceso de remoción se inició con el ajuste del pH de 50 ml de la solución de níquel (II) con una solución 0,1 N de hidróxido de sodio, posteriormente, se adicionó 0,3 g de la arcilla activada. Se controló y ajustó el pH, cada 30 minutos durante 3 horas que duró el proceso de remoción. Todos los ensayos fueron realizados a temperatura ambiente [117].

Transcurrido este tiempo la solución arcilla – níquel (II) se centrifugó por un tiempo igual a 15 minutos, se separó el sobrenadante del sólido para la determinación de níquel (II) removido con la arcilla. La cuantificación del níquel (II) removido se realizó en el sobrenadante mediante espectroscopia UV-VIS en el equipo HACH DR2800 utilizando el método 1-(2 iridilazo)-2naftol(PAN).

De los ensayos preliminares realizados se seleccionó dos valores de pH a los cuales se removió la mayor cantidad de níquel (II). Una vez seleccionados los valores de pH se consideraron como variable la cantidad de arcilla en un rango comprendido entre 0,2, 0,3, 0,4 y 0,5 g. La remoción de níquel (II) y su determinación se realizaron de acuerdo al procedimiento descrito anteriormente.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Caracterización inicial de la arcilla natural

La caracterización inicial de la arcilla consistió en la determinación de su composición por difracción de rayos X. Este análisis fue realizado con un difractómetro de Rayos X marca Panalytical, modelo X'Pert PRO del Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales (LEMAT) de la Escuela Politécnica del Litoral. En la Figura 1 se muestra el difractograma obtenido.

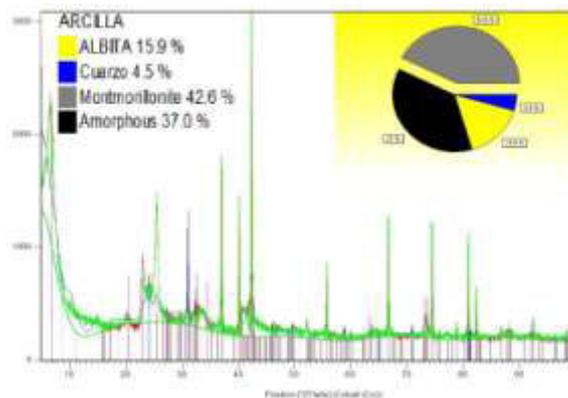


Figure 1. Difractograma obtenido de la arcilla natural

De acuerdo con la cuantificación de este análisis se establece que la arcilla natural tiene una composición de 4,5% de sílica, 15,9% de albita, 42,6% de montmorillonita y un 37,0% no identificado y que se lo ha considerado como amorfo. En la Figura 2 se muestra una micrografía de la arcilla natural.

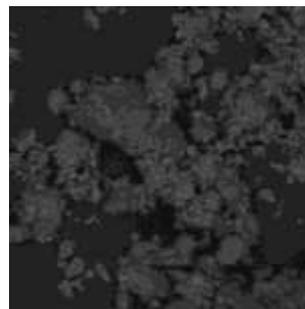


Figure 2. Micrografía SEM de la arcilla natural

En la Figura 3 se muestra la curva del análisis termogravimétrico (TGA) para la arcilla natural. Este análisis se realizó en un rango de temperatura de 25 a 1000°C y con una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

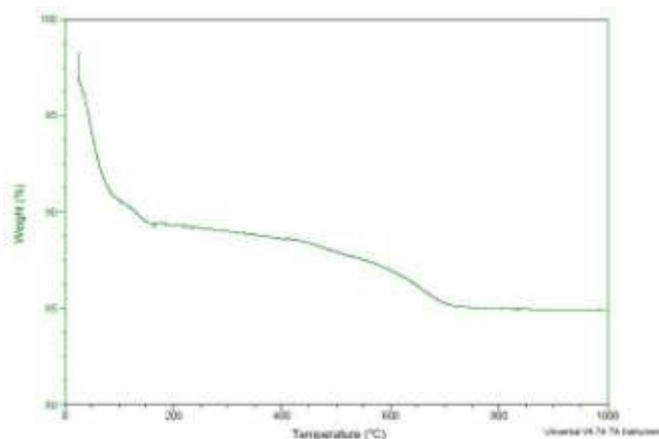


Figure 3. Termograma de la arcilla natural

De acuerdo al termograma de la Figura 3, la arcilla natural pierde masa rápidamente hasta una temperatura de 200°C,

aproximadamente. Esta pérdida de masa es de alrededor del 11% y corresponde al agua superficial e interlaminar de la arcilla. La segunda pérdida de masa es de alrededor del 4% y ocurre entre las temperaturas de 200 y 700°C, esta cantidad de masa perdida corresponde al agua de los grupos hidroxilos contenidos en la capa octaédrica de la montmorillonita. A partir de una temperatura de 800°C solo ocurren cambios estructurales o de reorganización estructural en la arcilla, razón por la cual no se observa cambio o pérdida de masa. Todos los cambios descritos anteriormente así como la comparación del termograma de la muestra con otro tipo de bentonitas indican que la arcilla natural analizada es del tipo bentonita [18,19].

B. Influencia de la concentración de cloruro de sodio en la activación de la arcilla natural

La determinación de la CEC de la arcilla natural y de la arcilla activada permite establecer los cambios producidos al variar la concentración de cloruro de sodio en la capacidad de intercambio catiónico de la arcilla. En la Figura 4 se muestra la gráfica de la concentración de cloruro de sodio vs. la CEC de la arcilla.

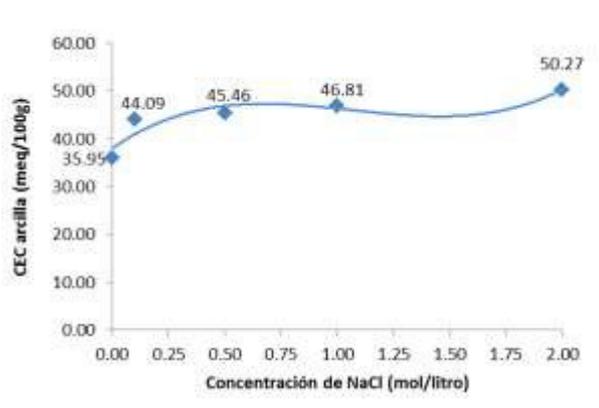


Figure 4. Capacidad de intercambio catiónico de la arcilla activa a diferentes concentraciones de cloruro de sodio

De acuerdo con la Figura 4, el valor de CEC de la arcilla varía en función de la concentración de cloruro de sodio utilizado. Además, se aprecia que a la máxima concentración de cloruro de sodio la arcilla presenta el mayor valor de CEC e igual a 50,27 meq/100 g de arcilla, mientras que la arcilla natural presenta un valor igual a 32,95 meq/100 g de arcilla.

En la Figura 5 se muestran las distribuciones de los tamaños de partícula de la arcilla natural y de la arcilla activada con una solución 2 M de cloruro de sodio, respectivamente.

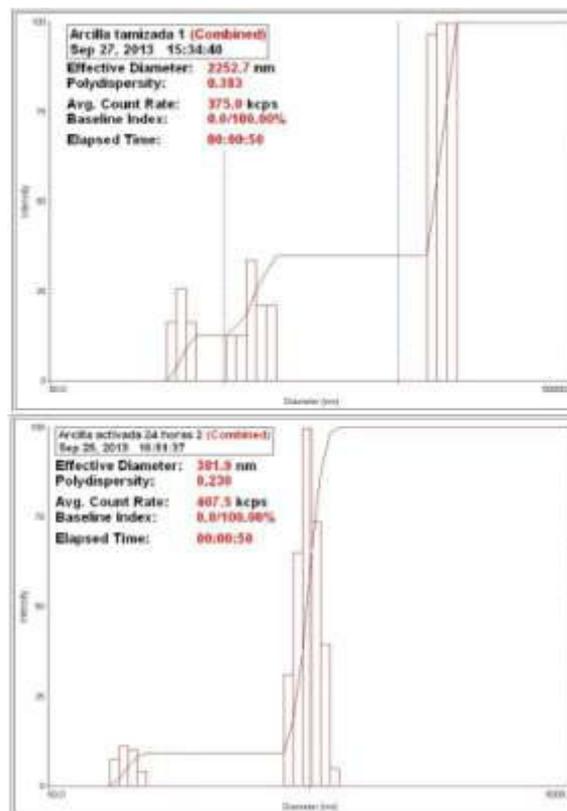


Figure 5. Distribución del tamaño de partícula de la arcilla natural y de la arcilla activada con una solución 2M de cloruro de sodio

De acuerdo a la Figura 5, se puede observar que las curvas obtenidas para ambos casos son bimodales, es decir, existen dos grupos de partículas con tamaños diferenciados. Se determinó que el tamaño de partícula para la arcilla natural es igual a 2252,7 nm, mientras que para la arcilla activada se tiene un valor igual 381,9 nm, evidenciando una disminución del tamaño de partícula cuando se realiza un proceso de purificación y activación de la arcilla.

La disminución del tamaño de partícula de la arcilla y el incremento del área superficial después de realizar el proceso de purificación se debe a que al realizar un tratamiento con ácido clorhídrico se eliminan carbonatos y otros óxidos presentes en la estructura original de la arcilla, se destruye parte del mineral y se generan centros ácidos que permiten realizar el proceso de adsorción. La destrucción del mineral se debe a la disolución de la capa octaédrica de la arcilla por acción del ácido fuerte, produciendo sílice amorfa. Además, este proceso produce una deshidroxilación (pérdida de OH⁻) y la eliminación de cationes metálicos de los sitios octaédricos generando un nuevo poro [6, 20].

C. Influencia del pH y de la cantidad de arcilla en la remoción de níquel (II) de las soluciones sintéticas

La remoción de níquel (II) de aguas sintéticas se realiza por un proceso de adsorción física y química pues se pueden producir procesos en la interfase y en la superficie de la arcilla. En el estudio de la influencia del pH en la remoción de níquel

(II) se consideró valores de pH iguales a 7,0, 7,5, 7,7 y 8,0, debido a que en el estudio realizado por Alandis et al. se determinó que a valores de pH superiores a 8 el níquel (II) precipita como hidróxido, lo que dificultaría la interpretación de los resultados [17]. Se realizaron pruebas experimentales a pH superiores a 8 para comprobar si existe o no la formación de precipitados del catión de níquel (II). En estas pruebas se estableció que a pH superiores a 8 existe la formación de un precipitado de color blanco correspondiente a la formación de complejos hidroxilos del catión níquel (II). Por este motivo no se realizaron ensayos de remoción del metal pesado a pH mayor a 8.

En la Figura 6 se muestran los porcentajes de remoción de níquel (II) respecto a la cantidad inicial del metal en las soluciones sintéticas a diferentes valores de pH. En la Figura 7 se muestra la relación de masa mg de níquel (II) removido/g de arcilla.

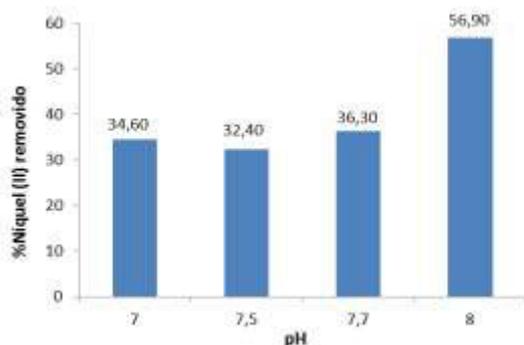


Figure 6. Porcentaje de remoción de níquel (II) respecto a la cantidad inicial a diferentes valores de pH

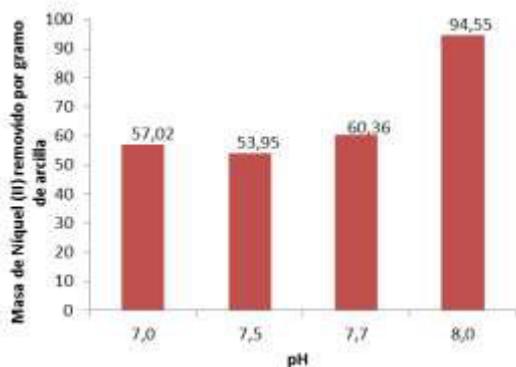


Figure 7. Masa de níquel (II) removido en mg/g de arcilla a diferentes valores de pH

De acuerdo con la gráfica de la Figura 6 se puede observar que a medida que se incrementa el pH de la solución, el porcentaje de remoción de níquel (II) aumenta. A pH igual a 8,0 y 0,3% de arcilla en la solución se tiene el porcentaje más alto de remoción de níquel (II) e igual 56,9 %. En la gráfica de la Figura 7 se obtiene un valor igual a 94,55 mg de níquel (II) removido/g de arcilla a pH igual a 8. Al comparar estos valores con los obtenidos por Alandis et al. que removió 25,40 mg de níquel (II)/g de arcilla equivalente a una eficiencia de remoción

del 15,24% a pH igual a 8 y con 0,3% de arcilla natural en la solución, se establece que el proceso de activación con cloruro de sodio de la arcilla permite una mayor remoción de níquel (II) con una menor cantidad de arcilla.

De los resultados obtenidos se observa que al variar el pH de la solución de níquel (II) se establece que se obtienen mejores resultados con valores de pH igual a 7,7 y 8,0. Para optimizar el proceso de remoción se varió la cantidad de arcilla presente en la solución entre 0,2, 0,3, 0,4 y 0,5 g. Adicionalmente, durante la remoción de níquel en este intervalo de pH de 7 a 8, no se observó la formación de precipitado que pudiera influir en la remoción del metal pesado. En la Figura 8 se muestran los porcentajes de níquel (II) removido de las soluciones sintéticas a diferentes valores de concentración de arcilla en la solución manteniendo un pH igual a 7,7 y 8,0, respectivamente.

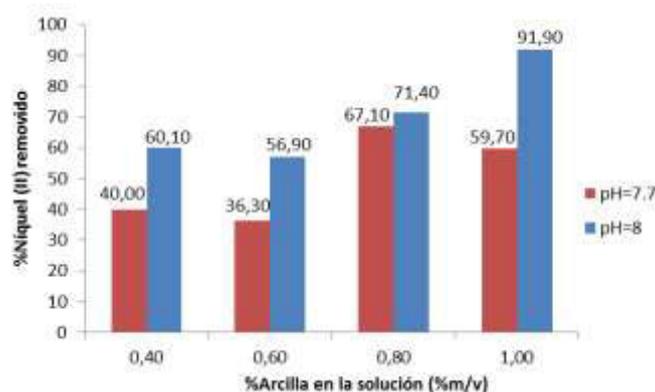


Figure 8. Porcentaje de níquel (II) removido a diferentes concentraciones de arcilla y pH 7,7 y 8,0

De acuerdo a la gráfica de la Figura 8 se establece que el porcentaje de remoción de níquel (II) se incrementa al aumentar la concentración de arcilla en la solución independientemente del valor del pH. Este fenómeno se debe a que al incrementar la cantidad de adsorbente existe una mayor cantidad de sitios activos que se encuentran disponibles para ser intercambiados en la arcilla, permitiendo así aumentar la remoción del metal pesado. En el estudio realizado por Alandis et al, la máxima remoción obtenida fue del 98,4% al utilizar una concentración de arcilla igual al 10% (m/v), mientras que en el presente estudio la máxima remoción obtenida fue del 91,9% con una concentración de arcilla del 1% (m/v).

Adicionalmente, se realizaron ensayos de remoción de níquel (II) con la arcilla natural sin ningún tipo de modificación en las mismas condiciones de máxima remoción de la arcilla activada. De acuerdo con la experimentación realizada se determinó que el porcentaje de remoción de níquel (II) con la arcilla natural a pH igual a 8 y 1% (m/v) fue igual al 41,5%,

En el presente estudio se estableció experimentalmente que las condiciones bajo las cuales se alcanza el mayor porcentaje de remoción de níquel (II) e igual a 91,9% es con una arcilla activada con una solución de cloruro de sodio 2 M y las condiciones de remoción son pH 8,0 y una concentración de arcilla en la solución del 1% (m/v). La arcilla activada presenta

una mayor eficiencia de remoción de níquel (II) a un bajo costo debido a que su proceso de obtención es sencillo, rápido y no requiere de ningún equipo especializado.

IV. CONCLUSIONES

Los procesos de purificación y de activación de la arcilla natural permitieron aumentar su capacidad de intercambio catiónico de 32,95 a 50,27 meq/100g arcilla.

Las condiciones a las cuales se obtuvo una mayor capacidad de intercambio catiónico de la arcilla fueron con una concentración de cloruro de sodio igual a 2 M y un tiempo de agitación 24 horas.

El proceso de purificación y activación permitió disminuir el tamaño de partícula de 2252,7 nm para la arcilla natural a 381,9 nm para la arcilla activada.

La arcilla activada presentó una máxima capacidad de remoción de níquel (II) de las soluciones sintéticas a pH igual 8 con una concentración de la arcilla en la solución iguala 1% (m/v) obteniéndose un 91,90% de remoción de níquel (II), mientras que en las mismas condiciones la arcilla natural removió el 41,5% de níquel (II).

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Escuela Politécnica Nacional (EPN) por el financiamiento para la realización de esta investigación en el marco de ejecución del proyecto PIS-12-36 "Desarrollo de materiales compuestos de matriz polimérica sintética y biodegradable reforzados con material lignocelulósico y nanoarcillas ecuatorianas para aplicaciones industriales".

REFERENCIAS

- [1] B. Al-Rashdi, C. Somerfield y N. Hilal, "Heavy Metals Removal Using Adsorption and Nanofiltration Techniques," *Separations and Purification Reviews*, vol. 40, Mar. 2011, pp. 209-259.
- [2] K. Bhattacharyya y S. Sen Gupta, "Uptake of Ni(II) Ions from Aqueous Solution by Kaolinite and Montmorillonite: Influence of Acid Activation of the Clays," *Separation Science and Technology*, vol. 43, 2008, pp. 3221-3250.
- [3] M. Moreno, G. González, C. M. Sotomayor-Torres y E. Benavente, "Bentonita modificada por intercalación de surfactantes neutros y catiónicos," en CONAMET/SAM, Buenos Aires, Argentina, 2006.
- [4] J. M. González, "Las arcillas como minerales industriales: caolines, bentonitas y arcillas especiales," Zaragoza, España, Sdad. Coop. De Artes Gráficas, 2000.
- [5] E. García y M. Suárez. (2001). Las arcillas: Propiedades y usos [Online] Disponible: <http://www.uclm.es/users/higuera/yymm/Arcillas.htm>
- [6] T. Bradanovic, (2007) Arcillas y Bentonitas. [Online] Disponible: <http://www.bradanovic.cl/fortuna/bentonita.pdf>.
- [7] M. Alcalá de Jesús, C. Hidalgo y M. Gutiérrez, "Mineralogía y retención de fosfatos en andisoles," *Terra Latinoamericana*, vol. 27, no. 4, 2009, pp. 275-286.
- [8] C. Perugachi, "Modificación a nivel nanomolecular de las propiedades de las arcillas pertenecientes al Grupo Ancón de la Península de Santa Elena (PSE)", Tesis de grado, Escuela Superior Politécnica del Litoral, Guayaquil, 2006.
- [9] B. Makhoukhi, M. A. Didi, D. Villemin y A. Azzouz, "Acid activation of Bentonite for use as a vegetable oil bleaching agent," *Grasas y Aceites*, vol. 60, 2009, pp. 343-349.
- [10] M. Galimberti, (2011) Rubber-Clay Nanocomposites. [Online] Disponible: <http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/38892.pdf>.
- [11] D. Ross y Q. Ketterings, "Recommended Methods for Determining Soil Cation Exchange Capacity". Recommended Soil Testing Procedures for the Northeastern United States, 1995, Northeastern Regional Publication No. 493.
- [12] J. C. Lazo, A. E. Navarro, M. R. Sun-Kou y B. P. "Llanos, Síntesis y caracterización de arcillas organofílicas y su aplicación como adsorbentes del fenol," *Revista de la Sociedad Química del Perú*, vol. 74, 2008, pp. 3-19.
- [13] T. Cooper. (2009) Cation Exchange and Cation Exchange Capacity. [Online] Disponible: <http://www.swac.umn.edu/classes/soil2125/doc/s12ch2.htm>
- [14] M. González. (2010), Adsorción. [Online] Disponible: <http://quimica.laguia2000.com/conceptos-basicos/adsorcion>
- [15] M. Mestanza, "Estudio de materiales adsorbentes para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes", Tesis de doctorado, Universidad Complutense de Madrid, 2012.
- [16] T. Pavón. "Remoción de níquel, cadmio y zinc del agua, utilizando clinoptilolita heulandita," *Ciencia Ergo Sum*, vol 7, nov, 2000, pp. 250-258.
- [17] N. M. Alandis, O. A. Aldayel, W. K. Mekhemer, J. A. Hefne, y H. A. Jokhab, "Thermodynamic and Kinetic Studies for the Adsorption of Fe(III) and Ni(II) Ions From Aqueous Solution Using Natural Bentonite," *Journal of Dispersion Science and Technology*, vol. 31, nov, 2010, pp. 1526-1534.
- [18] J. Vega Farfan, L. Verdeja, J. Sancho, J. Garcia, "Caracterización y propiedades de las bentonitas de Amotape (Región Grau-Perú)," *BOL. Soc. Esp. Ceram. Vidr*, vol. 32, 1993, pp. 377-283.
- [19] A. Morales, A. Varajão, J. C. Mendes y P. Carrión, "Estado del arte de la bentonita de la provincia del Guayas y su proyección a la península de Santa Elena," *Boletín Geológico y Minero*, vol. 17, 2004, pp. 246-256.
- [20] E. Tuesta, M. Vivas, R. Sun y A. Gutarra, "Modificación química de arcillas y su aplicación en la retención de colorantes," *Revista de la Sociedad Química del Perú*, vol. 71, No 1, 2005, pp. 26-36.