

## **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

# **ESTUDIOS DE EQUILIBRIOS DE ADSORCIÓN EN LA REMOCIÓN DE TRAZAS METÁLICAS EN AGUA EMPLEANDO LODOS ROJOS Y SU DETERMINACIÓN POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA.**

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por el Br. González C, Jean D  
Para optar al Título  
de Ingeniero Químico

Caracas, 2013

## **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

# **ESTUDIOS DE EQUILIBRIOS DE ADSORCIÓN EN LA REMOCIÓN DE TRAZAS METÁLICAS EN AGUA EMPLEANDO LODOS ROJOS Y SU DETERMINACIÓN POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA.**

TUTOR ACADÉMICO: Prof. Olgioy Dominguez  
TUTOR INDUSTRIAL: Dra. Wendy Rondón

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por el Br. González C, Jean D  
Para optar al Título  
de Ingeniero Químico

Caracas, 2013

Caracas, Noviembre 2013

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por el bachiller Jean David González Clermont, titulado:

**“ESTUDIOS DE EQUILIBRIOS DE ADSORCIÓN EN LA  
REMOCIÓN DE TRAZAS METÁLICAS EN AGUA  
EMPLEANDO LODOS ROJOS Y SU DETERMINACIÓN POR  
ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA”.**

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudio conducente al título de Ingeniero Químico, y sin que esto signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por los autores, lo declaran **APROBADO**.

Prof. Luis Gómez  
Jurado

Prof. Celia Pinto  
Jurado

Prof. Olgioy Dominguez  
Tutor Académico

Dra. Wendy Rondón  
Tutor Industrial

## DEDICATORIA

El presente TEG va dedicado principalmente a Dios, por tantas bendiciones que me ha dado y porque me ha dirigido a lo largo de la carrera y en el desarrollo de este TEG. Su ayuda la he evidenciado en todos los obstáculos y situaciones difíciles que afronte en cada una de las etapas de la carrera, y en cada una de ellas me dio la victoria. Hoy finalmente me da la oportunidad de ver los resultados de mi esfuerzo y me permite disfrutar el triunfo de ser un profesional para su honra y gloria. GRACIAS MI DIOS, sin tu providencia no hubiese podido cumplir este sueño...

Le doy infinitas gracias a Dios por los seres que más amo en esta tierra, MIS PADRES!!!, casi imposible hubiese sido culminar mis estudios sin la ayuda de ellos, tanto económicamente, como moral y espiritualmente. Espero poderles retribuir muy pronto todos los sacrificios que han hecho por mí. Los admiro por haber sido pacientes, tolerantes, responsables y con disposición de ayudarme en las mudanzas, las comidas, la ropa limpia, el traslado y todas las demás cosas que necesité para poder estudiar cómodo y tranquilo en Caracas. Gracias a los dos por haberme enseñado todo para ser un triunfador, son unos padres excelentes y únicos, no los cambiaría por nada en el mundo. Este logro es también de ustedes y espero que estén orgullosos de mí, así como yo lo estoy de ustedes. LOS AMO!

Mi tío Fresnel Díaz y mi tía Liliana González, quienes fueron de gran ayuda en mi primer año en Caracas, dándome hospedaje y apoyándome en todo lo que necesité en ese tiempo. Son unos tíos únicos y especiales. Por ello, les dedico este TEG. Dios bendiga grandemente a toda mi familia, todos son una parte importante en mi vida y de alguna u otra forma contribuyeron en la culminación exitosa de mi carrera.

También va dedicado a mi primo Andrés Tovar y a mi tío Michael Correa, quienes fueron incondicionales en Caracas para cualquier cosa que necesité.

Finalmente, les dedico este trabajo a todos los amigos valiosos que hice en la UCV:

Diana, Ache, Aury, Raúl, Luis R, Angelo, Leidy, Frani, Isabel, Pai, Sara, Maji, etc...

## **AGRADECIMIENTOS**

Le extiendo un profundo agradecimiento a la Prof. Olgioy Dominguez por haberme ayudado en la consecución del TEG, mediante su conocimiento y su experiencia. También le doy gracias por haber colaborado en el tratamiento y caracterización de los lodos rojos.

A la Prof. Wendy Rondón, le agradezco grandemente por haberme aceptado en el IVIC, donde se pudo llevar a cabo toda la parte experimental de la tesis (centro de química) y donde se realizó la búsqueda de la información (en la biblioteca Marcel Roche). También le doy gracias por haberme enseñado las técnicas de laboratorio, uso de instrumentos y equipos empleados en el desarrollo del TEG, así como otros equipos usados en el área de química analítica.

Agradecido con el Lic. Fresnel Díaz, por haber sido el medio de contacto con CVG-Bauxilum, para buscar las muestras de lodos rojos y por haber colaborado con el muestreo de aguas residuales.

Al Ing. Germán Gruber le expreso mi agradecimiento por haber gestionado el permiso de ingreso a las fosas de lodos rojos de CVG-Bauxilum, y por haberme ayudado en la recolección de las muestras.

Finalmente, Agradezco al Ing. Alex González, por haber colaborado en el muestreo de las aguas residuales.

González C., Jean D.

## ESTUDIOS DE EQUILIBRIOS DE ADSORCIÓN EN LA REMOCIÓN DE TRAZAS METÁLICAS EN AGUA EMPLEANDO LODOS ROJOS Y SU DETERMINACIÓN POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA.

**Tutor académico: Prof. Olgioy Dominguez. Tutor industrial: Dra. Wendy Rondón. Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. 2013, 89 pp.**

**Palabras claves:** adsorción, lodos rojos, metales pesados, isothermas de adsorción, EAA, espectroscopia de absorción atómica.

### **Resumen.**

Los lodos rojos (LR) fueron empleados para la remoción de plomo y níquel de agua desionizada (18 MQ), empleada en el laboratorio y de aguas residuales provenientes del río Guey y el lago de Valencia, ambos situados en Maracay (estado Aragua). Los LR fueron caracterizados por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos X en polvo (DRX) y microscopía electrónica de barrido con análisis elemental por dispersión de energía de rayos X (MEB-EDX). La determinación de los iones metálicos se llevó a cabo mediante espectroscopia de absorción atómica con llama (EAA). Se realizó el estudio del mecanismo de adsorción empleando las isothermas de Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevich (D-R). Se tomó una muestra de 25 mL conteniendo concentraciones entre 50-150 mg L<sup>-1</sup> de Pb<sup>2+</sup> y 10-150 mg L<sup>-1</sup> de Ni<sup>2+</sup>, alcanzando un pH y tiempo de contacto óptimo de 4,0 y 40 min para Pb<sup>2+</sup> y para Ni<sup>2+</sup> 6,5 y 210 min, con 1200 rpm de agitación y empleando 250 y 350 mg de lodos rojos para la remoción de Pb<sup>2+</sup> y Ni<sup>2+</sup> respectivamente. La capacidad de adsorción q<sub>e</sub> (mg g<sup>-1</sup>) para Pb<sup>2+</sup> y Ni<sup>2+</sup> fue de 6,66 y 1,92 respectivamente. Los estudios de adsorción mostraron que la isoterma de Langmuir fue la que mejor ajustó los parámetros experimentales de Pb<sup>2+</sup> y Ni<sup>2+</sup>, con un factor de separación R<sub>L</sub> entre 0 y 1 para ambos metales, indicando que la naturaleza de la adsorción fue favorable. La isoterma de D-R también ajustó los valores experimentales, lo cual permitió calcular la energía libre media E (kJ mol<sup>-1</sup>) de 15,43 para Pb<sup>2+</sup> y 7,14 para Ni<sup>2+</sup>. Estos valores energéticos señalan que en el caso de plomo, el proceso que ocurre es vía quimisorción por intercambio iónico y para el níquel, la vía es por fisisorción. Los estudios de recuperación con las muestras de aguas residuales oscilaron entre 95,96-101,47%, lo que indica la buena exactitud del método empleado. Estos resultados mostraron que los lodos rojos pueden ser considerados como materiales adsorbentes en la remoción de plomo, níquel y posiblemente de otros metales pesados en aguas naturales y residuales.

## ÍNDICE DE CONTENIDO

<b>CAPÍTULO I. FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN</b> .....	14
I.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....	14
I.2 ANTECEDENTES .....	15
I.3 OBJETIVOS .....	19
I.3.1 Objetivo general .....	19
I.3.2 Objetivos específicos .....	19
<b>CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO</b> .....	20
II.1 ADSORCIÓN .....	20
II.1.1 Definición de adsorción .....	20
II.1.2 Tipos de adsorción .....	21
II.1.3 Clasificación de los sistemas de adsorción .....	21
II.1.4 Material adsorbente .....	22
II.2 LODOS ROJOS .....	23
II.3 ELEMENTOS A DETERMINAR .....	24
II.3.1 Níquel .....	25
II.3.2 Plomo .....	26
II.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (EAA) .....	27
II.5 ESTUDIOS DE EQUILIBRIO (SÓLIDO-LÍQUIDO) .....	29
II.5.1 Isoterma de Langmuir .....	31
II.5.2 Isoterma de Freundlich .....	32
II.5.3 Isoterma de Dubinin-Radushkevich .....	33
II.6 CARACTERIZACIÓN ANALÍTICA .....	34
II.6.1 Límites de detección .....	34
II.6.2 Precisión .....	35
II.6.3 Exactitud .....	35
<b>CAPÍTULO III. MARCO METODOLÓGICO</b> .....	36
III.1 INSTRUMENTACIÓN .....	36
III.2 REACTIVOS Y MATERIALES .....	37
III.3 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS DE LODOS ROJOS .....	37
III.4 SISTEMA EN BATCH .....	38

III.4.1 Optimización de parámetros analíticos.....	38
III.4.2 Análisis de aguas residuales .....	38
<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....</b>	<b>40</b>
IV.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS LODOS ROJOS.....	40
IV.1.1 Difracción de rayos X (DRX).....	40
IV.1.2 Microscopia electrónica de barrido con análisis elemental por dispersión de energía de rayos X (MEB-EDX).....	42
IV.1.3 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) .....	46
IV.2 OPTIMIZACIÓN DE PARÁMETROS ANALÍTICOS.....	47
IV.2.1 pH de la solución.....	47
IV.2.2 Cantidad de adsorbente .....	49
IV.2.3 Tiempo de contacto.....	51
IV.2.4 Concentración inicial del analito.....	53
IV.4 ESTUDIO DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN .....	55
IV.3.1 $q_e$ experimental .....	55
IV.3.2 Isoterma de Langmuir .....	57
IV.3.3 Isoterma de Freundlich.....	61
IV.3.4 Isoterma de Dubinin-Radushkevich.....	62
IV.4 ANÁLISIS DE AGUAS RESIDUALES .....	66
IV.5 LÍMITES DE DETECCIÓN .....	67
IV.6 PRESICIÓN .....	68
<b>CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....</b>	<b>69</b>
V.1 CONCLUSIONES .....	69
V.2 RECOMENDACIONES.....	71
<b>CAPÍTULO V. BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>72</b>
APÉNDICE A. Cálculo de las diluciones.....	81
APÉNDICE B. Cálculo del porcentaje de remoción .....	82
APÉNDICE C. Cálculo del $q_e$ experimental .....	83
APÉNDICE D. Cálculo del potencial de Polanyi .....	84
APÉNDICE E. Cálculo de los parámetros de la isoterma de Langmuir.....	84
APÉNDICE F. Cálculo de los parámetros de la isoterma de D-R.....	85

APÉNDICE G. Cálculo del límite de detección de plomo y níquel .....	86
APÉNDICE H. Cálculo del promedio de las desviaciones estándar relativa .....	86
[ANEXO 1] Imagen satelital de las fosas de Bauxilum.....	87
[ANEXO 2] Mapa de las zonas de muestreo de las aguas del río Guey y de la zona del lago de Valencia .....	88
[ANEXO 3] Imagen satelital de las zonas de muestreo de las aguas del río Guey y de la zona del lago de Valencia .....	89

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura N° 1. Esquema básico de un espectrómetro de absorción atómica.....	28
Figura N° 2. Principales isothermas de adsorción.....	30
Figura N° 3. Difractograma del lodo rojo antes del tratamiento .....	40
Figura N° 4. Micrografía de la capa superior del tubo de ensayo (muestra 1).....	42
Figura N° 5. Diagrama de energía del punto 6 correspondiente a la micrografía de la muestra 1. ....	42
Figura N° 6. Micrografía de la capa intermedia del tubo de ensayo (muestra 2).....	43
Figura N° 7. Diagrama de energía del punto 3 correspondiente a la micrografía de la muestra 2. ....	43
Figura N° 8. Micrografía de la capa inferior del tubo de ensayo (muestra 3).....	44
Figura N° 9. Diagrama de energía del punto 2 correspondiente a la micrografía de la muestra 3. ....	44
Figura N° 10. Infrarrojo de los lodos rojos a 9 unidades de pH (antes del tratamiento ácido).....	46
Figura N° 11. Infrarrojo de los lodos rojos a 7 unidades de pH (después del tratamiento ácido).....	46
Figura N° 12. Porcentaje de remoción en función del pH de la solución para el plomo y el níquel.....	48
Figura N° 13. Porcentaje de remoción en función de la cantidad de adsorbente para el plomo y el níquel.....	50
Figura N° 14. Porcentaje de remoción en función del tiempo de contacto para el plomo y el níquel.....	52
Figura N° 15. Porcentaje de remoción en función de la concentración inicial de plomo y níquel .....	54
Figura N° 16. $q_e$ experimental en función de la concentración en equilibrio de plomo .....	55
Figura N° 17. $q_e$ experimental en función de la concentración en equilibrio de níquel .....	56

Figura N° 18. $q_e/c_e$ en función de la concentración en equilibrio de plomo.....	57
Figura N° 19. $q_e/c_e$ en función de la concentración en equilibrio de níquel.....	58
Figura N° 20. $R_L$ en función de la concentración inicial de plomo .....	60
Figura N° 21. $R_L$ en función de la concentración inicial de níquel .....	60
Figura N° 22. $\log(q_e)$ vs $\log(c_e)$ para el plomo .....	61
Figura N° 23. $\log(q_e)$ vs $\log(c_e)$ para el níquel .....	62
Figura N° 24. $\ln(q_e)$ en función del potencial de Polanyi para el plomo.....	63
Figura N° 25. $\ln(q_e)$ en función del potencial de Polanyi para el níquel .....	63

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla N° 1. Componentes minerales del lodo rojo por DRX.....	40
Tabla N° 2. Porcentaje en peso de los elementos que constituyen la muestra 1 .....	43
Tabla N° 3. Porcentaje en peso de los elementos que constituyen la muestra 2 .....	44
Tabla N° 4. Porcentaje en peso de los elementos que constituyen la muestra 3 .....	45
Tabla N° 5. Adsorbentes estudiados en la bibliografía y $q_e$ obtenidos con el uso de los mismos .....	56
Tabla N° 6. Parámetros obtenidos por la isoterma de Langmuir para el plomo y níquel .....	59
Tabla N° 7. Adsorbentes estudiados en la bibliografía y $Q_0$ obtenidos con el uso de los mismos .....	59
Tabla N° 8. Parámetros obtenidos por la isoterma de Dubinin-Radushkevich para el plomo y níquel .....	64
Tabla N° 9. Adsorbentes estudiados en la bibliografía y $q_s$ obtenidos con el uso de los mismos .....	65
Tabla N° 10. Determinación de $Pb^{2+}$ y $Ni^{2+}$ en las muestras reales .....	66
Tabla N° 11. Porcentaje de recuperación de $Pb^{2+}$ en las muestras reales y en agua desionizada (DI) .....	66
Tabla N° 12. Porcentaje de recuperación de $Ni^{2+}$ en las muestras reales y en agua desionizada (DI) .....	67
Tabla N° 13. Límites de detección del EAA, expresado en términos de concentración para el plomo y níquel.....	67
Tabla N° 14. Desviación estándar relativa y promedio de los valores de desviación estándar relativa de la absorbancia de cada una de las soluciones de plomo.....	68
Tabla N° 15. Desviación estándar relativa y promedio de los valores de desviación estándar relativa de la absorbancia de cada una de las soluciones de níquel .....	68
Tabla N° 16. Curvas de calibración de plomo.....	83
Tabla N° 17. Curvas de calibración de níquel.....	83

## INTRODUCCIÓN

En los últimos años se han realizado estudios sobre la remoción de metales pesados en aguas, empleando como adsorbente los lodos rojos. Estos residuos provenientes de la industria de producción de aluminio, exhiben una alta capacidad de adsorción debido a la estructura química del material, constituida principalmente por aluminosilicatos. La reactividad de la superficie de los minerales del lodo rojo permite la movilización y adsorción de los iones metálicos en agua. Es interesante estudiar el uso de los lodos rojos generados en la industria CVG-Bauxilum, para la remoción de iones metálicos presentes en los ríos y lagos más contaminados de Venezuela, ya que dicha industria básica utiliza el proceso Bayer para la producción de aluminio, lo que implica que los lodos rojos producidos están conformados por un 20% de aluminosilicato de sodio, 21% de bohemita, 20% de aragonita, 19% de carbonato de calcio y el resto de otros minerales. Todos estos compuestos favorecen la retención de los metales en la superficie del residuo. Por otro lado, estos desechos cumplen con las características que debe presentar un material adsorbente, como por ejemplo: alta porosidad, alta área específica y partículas finas que se obtienen en el proceso Bayer (0,005-0,01 mm para el 65% de residuo) (Liu y Wu, 2012).

El lodo rojo utilizado en esta investigación, fue tratado previamente con ácido nítrico para aumentar la capacidad de adsorción y ajustar el pH, y no requirió de tratamiento térmico ni tampoco el empleo de reactivos costosos para su desempeño como adsorbente de iones de metales pesados en aguas. Por lo tanto, el uso de este material, implica bajos costos, un bajo consumo de energía y alta disponibilidad local en comparación a otros adsorbentes comerciales.

# CAPÍTULO I

## FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

### I.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Cada año, las industrias de aluminio en todo el mundo descargan más de 50 millones de metros cúbicos de residuo, comúnmente conocidos como lodo rojo. En Venezuela, de 1983 a Julio del 2000, CVG Bauxilum tenía una producción de 14 millones de toneladas de lodo rojo (Galarraga, 2002). Actualmente, se estima que más de 35 millones de toneladas de lodo rojo se encuentran almacenadas en los sistemas lagunares de Bauxilum. Estos residuos terminan depositados en las lagunas próximas al río Orinoco, en una proporción anual de un millón de toneladas de lodo rojo, un cuarto de millón de toneladas de arena roja y dos millones de metros cúbicos de líquidos cáusticos (Centro Nacional de Tecnología Química, 2012). Los lodos rojos son considerados como un pasivo ambiental por su alta alcalinidad, por tanto, darle una aplicación analítica a estos materiales, resulta en una mejora para el ambiente.

Por otro lado, el aumento de las actividades industriales y agrícolas ha ocasionado la generación de una gran variedad de contaminantes tóxicos, que son la causa principal de la contaminación de las aguas a escala global. Algunos de los contaminantes más comunes en los efluentes son iones metálicos, colorantes, fenoles, insecticidas, pesticidas, detergentes y un amplio espectro de compuestos aromáticos (Bhatnagar y col., 2011). Los metales pesados presentes en las aguas residuales provienen de fuentes naturales (desgaste y erosión de rocas y depósitos de minerales) y antropogénicas (industrias mineras, aguas de desecho y actividades agrícolas), por lo que su exposición es prácticamente incontrolable (Rondón, 2004). A diferencia de los contaminantes orgánicos, los metales pesados no son biodegradables y tienden a acumularse en los organismos vivos (Fu y Wang, 2011); los iones de metales pesados son conocidos por ser tóxicos o cancerígenos y la presencia de los mismos dificulta el procesamiento de las aguas naturales para la obtención de agua potable (Bhatnagar y col., 2011). Los metales tóxicos encontrados en las aguas residuales incluyen: zinc, cobre, níquel, mercurio, cadmio, plomo, cobalto y cromo (Fu y Wang, 2011). Los

metales pesados, debido a su reactividad, pueden desplazarse de un componente del ambiente a otro con relativa facilidad. Es decir, pueden combinarse, en ocasiones, para formar compuestos volátiles, o compuestos que luego se solubilizan y se pueden arrastrar hasta depositarse en otro cuerpo de agua o ser acumulado por las plantas o los animales de la zona (Rondón, 2004). En Venezuela, existen muchas fuentes industriales de desechos residuales de metales pesados como son la industria minera, petroquímica y alimenticia; por lo que es necesario presentar alternativas sustentables y amigables con el ambiente para disminuir el grado de contaminación. Además, se deben conocer los niveles de estos elementos en distintas matrices ambientales a fin de identificar oportunamente posibles focos de contaminación y de esta forma establecer medidas de remediación o inmovilización de estos elementos. Los lagos y ríos de Venezuela que se ven más afectados por la contaminación de metales pesados son: la cuenca del Lago de Maracaibo (Ávila y col., 2010), el lago de Valencia (Bifano y Mogollón, 2000), el río Manzanares (Senior y col., 2003) y el río Orinoco (Márquez y col., 2012).

Evidentemente, existe un problema real de contaminación ambiental en los ríos y lagos del país, por lo que se hace necesario el monitoreo continuo y el empleo de métodos de remediación, entre los cuales podemos utilizar los lodos rojos para la adsorción de metales pesados en las aguas residuales, siendo una alternativa sustentable, económica y favorable para el ambiente.

## **I.2 ANTECEDENTES**

Ali Tor y colaboradores (2006), realizaron estudios de remoción de fenol en solución acuosa, mediante el uso de lodo rojo neutralizado, utilizando la técnica de adsorción por lotes. Esta técnica consistió en diluir, agitar y centrifugar las muestras de fenol/lodo rojo. Posteriormente fue agregado NaCl para mantener la fuerza iónica constante y la concentración residual del fenol fue analizada por espectrofotometría UV. Los siguientes parámetros fueron optimizados: tiempo de contacto, pH, concentración inicial de fenol, dosificación de lodo rojo y efecto de la adición de sal. Los experimentos demostraron que la remoción máxima se obtuvo en un amplio

rango de pH de 1-9 unidades de pH, con una concentración inicial baja de fenol y un tiempo de contacto de 10 horas para alcanzar el equilibrio. Los datos de adsorción fueron analizados utilizando los modelos de isoterma de Langmuir y de Freundlich y se determinó que el modelo de isoterma de Freundlich fue el que mejor ajustó los valores experimentales de adsorción, indicando de esta manera que los sitios de adsorción son heterogéneos.

H.S Altundogan y colaboradores (2002), desarrollaron un trabajo de investigación en el que utilizaron lodo rojo para la eliminación de arsénico (III) y (V) del agua. El proceso de remoción de arsénico se llevó a cabo en una serie de etapas que incluyen: la preparación del lodo rojo (tamizado, decantación, mezclado, sedimentación, filtración y secado), activación del lodo rojo (tratamiento térmico y tratamiento ácido con HCl), preparación de las soluciones de  $\text{As}_2\text{O}_3$  y NaOH para determinar As (III) y  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  para determinar As (V) y añadiendo NaCl para mantener la fuerza iónica constante. También involucró el calentamiento, agitación y centrifugación de las soluciones y por último la determinación de arsénico por espectroscopia de absorción atómica. Los autores estudiaron el tiempo de contacto, pH, la concentración inicial del metal y la dosificación de lodo rojo. En el proceso de remoción, el equilibrio fue alcanzado a los 60 minutos para ambos analitos en condiciones ambientales ( $25^\circ\text{C}$ ), con una concentración inicial de metal de  $133,5 \mu\text{mol L}^{-1}$  ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) y  $20 \text{ g L}^{-1}$  de dosificación de lodo rojo. El intervalo de pH óptimo de adsorción fue de 5,8-7,5 unidades de pH para As (III) y 1,8-3,5 unidades de pH para el As (V). La remoción máxima fue 96,52% para el As (V) y 87,54% para As (III). Los datos de adsorción obtenidos se ajustaron al modelo de isoterma de Langmuir, siguiendo una expresión de velocidad de primer orden. En base a los estudios termodinámicos realizados, se determinó que la adsorción del As (III) es exotérmica, mientras que la adsorción de As (V) es endotérmica. Se concluyó que la capacidad de adsorción de lodo rojo se puede mejorar por tratamiento con ácido, que elimina los compuestos de sodalita.

Vinod Gupta y Saurabh Sharma (2002), estudiaron la eliminación de cadmio y zinc

de soluciones acuosas usando lodo rojo, el cual fue obtenido en forma de residuo arcilloso, compuesto por una fracción fina (lodo) y una fracción relativamente gruesa (arena) con diferentes tamaños de partícula. Este residuo mostró, a estas condiciones de mezcla, una baja efectividad de adsorción. Por lo tanto, primero fue tratado con peróxido de hidrógeno a temperatura ambiente y luego activado mediante tratamiento térmico. Los experimentos se realizaron con soluciones de iones metálicos de concentración variable ( $1,78 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> a  $1,78 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> para el Cd<sup>2+</sup> y  $3,06 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> a  $3,06 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> para el Zn<sup>2+</sup>). Seguidamente, agitaron y calentaron las soluciones de los iones metálicos en presencia de lodo rojo activado. Por último se determinó la concentración de los metales sobrenadantes en la solución por espectroscopia de absorción atómica. Se llevó a cabo el proceso de adsorción a 30, 40, y 50 ° C para evaluar el efecto de la temperatura; de igual forma se evaluó el efecto del pH, tiempo de contacto, concentración inicial del metal y dosificación del lodo rojo. Como resultado, los autores determinaron que la adsorción disminuye con el aumento de la temperatura, lo que indica que el proceso es exotérmico. La adsorción de cadmio y zinc aumentó con el pH y alcanzó un máximo a 4 unidades de pH para Cd<sup>2+</sup> y entre 4-6 unidades de pH para Zn<sup>2+</sup>. Este efecto pudo explicarse considerando la carga superficial sobre el material adsorbente. El lodo rojo presentó un PCC (punto de carga cero) de 3,2 unidades de pH lo cual indica que por debajo de este valor, la superficie tiene una alta densidad de carga positiva y en estas condiciones la captación de iones metálicos sería muy baja debido a la repulsión electrostática. Con el aumento del pH (más allá del PCC), la densidad de carga negativa en la superficie del adsorbente aumenta resultando en una mejora de la adsorción del metal. Los autores obtuvieron una remoción casi completa de cadmio y zinc a bajas concentraciones, con una dosis de adsorbente entre 5-20 g L<sup>-1</sup> y tiempo de contacto de 24 horas. Los datos de adsorción para el cadmio y zinc se correlacionaron con el modelo de isoterma de Freundlich. En cuanto a los parámetros termodinámicos, se encontraron valores negativos de la energía libre, que indican la viabilidad del proceso y su naturaleza espontánea; de igual forma, el valor negativo del cambio de entalpía para los procesos confirmó su naturaleza exotérmica; mientras

que los valores negativos de entropía de adsorción reflejan la afinidad del material hacia el cadmio y el zinc.

Vinod Gupta y colaboradores (2001), realizaron trabajos experimentales relacionados al proceso de remoción de plomo y cromo de soluciones acuosas, usando lodo rojo. Para ello, los autores prepararon soluciones de cromo y plomo a partir de disoluciones de  $K_2Cr_2O_7$  y  $Pb(NO_3)_2$  en agua y activaron el material empleando  $H_2O_2$ . Estas soluciones fueron preparadas a diferentes concentraciones. Se añadió lodo rojo a cada solución, posteriormente se agitaron las mezclas, centrifugaron y analizaron los iones metálicos en la fase sobrenadante mediante espectroscopia de absorción atómica. Los experimentos de adsorción se llevaron a cabo a distintas temperaturas (30, 40, y 50 ° C), para evaluar el efecto de la misma en el proceso. De igual forma, los autores estudiaron el efecto del pH, la dosis de adsorbente, concentración de adsorbato y tamaño de partícula en la eliminación de estos iones metálicos en agua. Los resultados de este estudio mostraron que los valores de pH para el plomo y el cromo fueron de 4 y 2 unidades de pH respectivamente. La adsorción de  $Cr^{6+}$  en el lodo rojo a bajo pH, se debe a la neutralización de la carga superficial por el exceso de iones hidrógeno, por lo tanto, se facilita la difusión de los iones  $Cr^{6+}$  y su adsorción sobre el adsorbente preparado, en caso contrario, se ve desfavorecida a pH más alto, por la abundancia de los iones  $OH^-$ , los cuales representan un obstáculo para la especie que se difunde. Los autores utilizaron partículas de material adsorbente de diferente tamaño, y se determinó que a medida que disminuye el tamaño de partícula, el grado de adsorción aumenta ya que se incrementa el área superficial disponible para la adsorción. Además observaron que la adsorción disminuyó a medida que se elevó la temperatura, lo que indica que el proceso es exotérmico. Demostraron también, que el  $Pb^{2+}$  se adsorbe en un 100% a bajas concentraciones (menores a  $1,45 \times 10^{-3}$  mol  $L^{-1}$ ), mientras que la adsorción disminuye a un valor constante con concentraciones mayores a  $3,38 \times 10^{-3}$  mol  $L^{-1}$ . La adsorción del  $Cr^{6+}$  fue casi del 100% para concentraciones menores a  $9,6 \times 10^{-4}$  mol  $L^{-1}$  y disminuye dando lugar a un valor constante con concentraciones mayores a  $5,77 \times 10^{-3}$  mol  $L^{-1}$ . Se emplearon dos modelos de isothermas denominados Freundlich y Langmuir para estudiar el

comportamiento de adsorción de  $\text{Cr}^{6+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$ . Los valores de adsorción de ambos iones metálicos en lodo rojo, se ajustaron a estos dos modelos. Las variables termodinámicas se determinaron por Langmuir, mostrándose valores negativos de energía libre, entalpía y entropía, lo que indica que el proceso es espontáneo, exotérmico y se presenta afinidad del material adsorbente con el  $\text{Cr}^{6+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$ . Para ambos iones, la cantidad de lodo rojo tomado en todos los experimentos fue de  $10 \text{ g L}^{-1}$ , el tiempo de contacto fue de 24 horas y aumentó con el incremento de concentración del adsorbato; mientras que, el tiempo requerido para obtener el 50% de la adsorción máxima fue independiente de la concentración de adsorbato inicial. Los resultados de esta investigación indican que el lodo rojo se puede utilizar con éxito para la eliminación de  $\text{Cr}^{6+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$  en un amplio intervalo de concentraciones y ser aplicado en el tratamiento de aguas residuales.

### **I.3 OBJETIVOS**

Tomando como base la información presentada, en este trabajo de investigación se plantea el siguiente objetivo general y objetivos específicos.

#### **I.3.1 Objetivo general**

Emplear lodos rojos venezolanos pretratados para la remoción de iones de plomo y níquel en soluciones acuosas y aguas residuales.

#### **I.3.2 Objetivos específicos**

- (a) Realizar pretratamiento de los lodos rojos con ácido nítrico para aumentar la capacidad de adsorción y ajustar el pH.
- (b) Caracterizar los lodos rojos mediante las técnicas analíticas de difracción de rayos X (DRX), microscopia electrónica de barrido con análisis elemental por dispersión de energía de rayos X (MEB-EDX) y espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).
- (c) Diseñar la metodología analítica empleando técnicas de separación con extracción en fase sólida y detección espectrométrica.

- (d) Optimizar los parámetros analíticos: pH, tiempo de contacto, cantidad de adsorbente y concentración inicial de los analitos en estudio.
- (e) Evaluar los resultados experimentales para determinar el ajuste a las isotermas de adsorción: Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevick.
- (f) Determinar la presencia de plomo y níquel en aguas residuales.

## **CAPÍTULO II**

### **MARCO TEÓRICO**

#### **II ADSORCIÓN.**

##### **II.1.1 Definición de Adsorción.**

La adsorción es un proceso de separación en el que se transfieren ciertos componentes de una fase fluida (adsorbato) a una superficie sólida o líquida (adsorbente), por afinidad de las moléculas o iones del fluido con dicha superficie. El rendimiento de los procesos de adsorción depende de los equilibrios líquido-sólido, gas-sólido y gas-líquido (Qiu y col., 2009). Cuando ocurre el proceso contrario, es decir, la separación de los componentes de la fase sólida se dice que está ocurriendo desorción. La mayoría de los adsorbentes sólidos son materiales altamente porosos, y la adsorción se lleva a cabo principalmente en las paredes de los poros o en los sitios específicos dentro del material, denominados sitios activos. El proceso de adsorción global consta de una serie de pasos. Cuando el fluido pasa alrededor de la partícula en un lecho fijo, el soluto primero se difunde desde el volumen del fluido hacia toda la superficie exterior de la partícula. Luego, el soluto se difunde hacia el interior del poro hasta la superficie del mismo. Por último, el soluto se adsorbe sobre la superficie (Contreras, 2009). La operación de adsorción puede ser discontinua, semicontinua y continua. Generalmente, las operaciones por lotes se llevan a cabo cuando se tratan pequeñas cantidades de material y el equilibrio de distribución de las mismas depende del tiempo de contacto (Mishra y Tripathi, 2008).

### **II.1.2 Tipos de Adsorción.**

Adsorción física ó fisisorción: Se lleva a cabo por consecuencia de las fuerzas electrostáticas entre las moléculas o iones del adsorbente y el adsorbato. En este caso las fuerzas electrostáticas que retienen el adsorbato en la superficie son puramente físicas, mejor conocidas como fuerzas de van der Waals, las cuales son débiles. Este fenómeno se produce a baja temperatura y llega rápidamente a un equilibrio reversible. Es poco específico. La energía involucrada es pequeña, con valores de  $\Delta H$  menores a  $8 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Gezici y col., 2005; Yadla y col., 2012).

Adsorción química ó quimisorción: Es el resultado de la interacción química entre el sólido y la sustancia adsorbida; en este caso, el adsorbato y la superficie están sujetos a fuerzas de valencia del mismo tipo que las que operan en la formación de los enlaces de los compuestos químicos (enlaces químicos o covalentes), estas interacciones son fuertes pero de corto rango (Brusadin, 2012). Es muy energética ( $\Delta H > 8-16 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Gezici y col., 2005)), del orden de las reacciones químicas. A bajas temperaturas, este tipo de adsorción es lenta e irreversible. Al aumentar la temperatura se acelera y es reversible. Es altamente específica, produciéndose sólo entre parejas determinadas de adsorbato y adsorbente. Esta adsorción, produce un cambio importante en el estado energético de la molécula adsorbida y es por lo tanto la base para explicar la actividad catalítica. Puede ser exotérmica o endotérmica. La quimisorción implica a menudo, una energía de activación grande ( $E_a \sim 10 \text{ Kcal mol}^{-1}$ ) (Rondón, 2004; Yadla y col., 2012).

### **II.1.3 Clasificación de los sistemas de Adsorción.**

Tomando en cuenta que existen diversas clasificaciones de sistemas de adsorción, en este proyecto se utilizará la clasificación por fases, donde se menciona en primer lugar el adsorbato y en segundo lugar el adsorbente.

Adsorción gas-sólido (GS): Es el método de separación en el cual, un gas se pone en contacto con un sólido bajo condiciones adecuadas de temperatura y presión, las moléculas gaseosas son adsorbidas por la superficie del sólido. Es el principio de la

cromatografía gas-sólido (CGS), la cual es muy versátil. Este proceso de separación GS también se utiliza para la reducción de los gases tóxicos, eliminación de olores desagradables de gases industriales que contaminan el aire, la recuperación de vapores de disolventes valiosos a partir de mezclas diluidas de aire u otros gases, el fraccionamiento de las mezclas de gases de hidrocarburos, entre otros usos (Yadla y col., 2012).

Adsorción líquido-sólido (LS): Esta técnica de separación ocurre cuando las moléculas o iones del líquido se adsorben en la superficie del sólido. Esta adsorción es completamente específica, por lo que un soluto puede ser adsorbido selectivamente de una solución de varios de ellos; la mayoría de los sólidos muestran preferencia por la adsorción de iones y adsorben débilmente los no electrolitos (Brusadin, 2012). La adsorción líquido-sólido, permite la eliminación de la humedad disuelta en la gasolina, la decoloración de los productos derivados del petróleo y disoluciones acuosas de azúcar, la eliminación objetable del sabor y olor del agua, el fraccionamiento de mezclas de hidrocarburos aromáticos y parafinas, entre otras aplicaciones (Yadla y col., 2012).

Adsorción gas-líquido (GL): Se lleva a cabo cuando las moléculas de un gas, se fijan en la superficie de un líquido, una vez que se han puesto los dos fluidos en contacto. La cromatografía gas-líquido (CGL), se basa en este proceso de separación; dicha técnica utiliza como fase estacionaria las moléculas de líquido inmovilizadas (películas líquidas) sobre la superficie de un sólido inerte. Las moléculas de gas disminuyen la tensión superficial del líquido en el proceso en que es adsorbido en la superficie. (McNair y Miller, 1998).

## **II.1 Material adsorbente.**

Los materiales utilizados como adsorbentes, deben presentar características particulares, tales como: alta área específica, alta área superficial, estabilidad térmica, porosidad adecuada (extensión de la interacción y accesibilidad de la superficie), homogeneidad de tamaño de poro, ser inerte químicamente (dentro de las

condiciones de operación); en algunos casos, pueden someterse a tratamientos de activación o regeneración con vapor de agua, aumento de temperatura (deshidratación), ácidos oxidantes, entre otros (Rondón, 2004). Existe una diversidad de formas de adsorbentes, como los que tienen forma de esferas pequeñas y gránulos cuyo tamaño va de cerca de 0,1 mm a 12 mm; las partículas más grandes se usan en los lechos empacados, por ejemplo. Los adsorbentes que se emplean con mayor frecuencia son: carbón activado, gel de sílice, alúmina, zeolitas y tamices moleculares así como polímeros orgánicos. Todos se caracterizan por grandes áreas específicas de los poros, que van desde 100 hasta más de 2000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (Contreras, 2009). El uso de algunos adsorbentes comerciales mencionados anteriormente, implica costos elevados, ya que muchos de ellos requieren de métodos de síntesis específicos a partir de reactivos de partida costosos, antes de ser empleados en el proceso de adsorción; estos son los casos que presentan las alúminas activadas, el gel de sílice y los diferentes tipos de zeolitas. El uso de carbón activado también produce altos costos de remoción, debido a que el mismo requiere agentes acomplejantes para mejorar su capacidad de eliminación de materias inorgánicas (Babel y Kurniawan, 2002). Por lo tanto, se hace necesario la utilización de nuevos adsorbentes que sean capaces de eliminar metales pesados no deseados en el agua contaminada a un bajo costo, amigables con el ambiente y además, que estén disponibles localmente.

## **II.2 LODOS ROJOS.**

El lodo rojo es un residuo sólido formado después de la digestión cáustica de la bauxita en la producción de alúmina. En función del origen, la calidad y composición de la bauxita, la cantidad de lodo rojo puede variar ampliamente. Por cada tonelada de alúmina producida, el proceso puede dejar de un tercio de tonelada a más de dos toneladas de dicho residuo. El lodo rojo es un material de desecho altamente alcalino con un pH de 10-13 unidades de pH debido a la solución de hidróxido de sodio utilizada en el proceso. Se encuentra constituido principalmente por partículas finas que contienen aluminio, hierro, silicio, titanio, óxidos e hidróxidos. El color rojo viene dado por la presencia de hierro oxidado, el cual puede conformar hasta el 60%

de la masa del lodo rojo. Debido a la naturaleza alcalina, química y mineralógica de las especies presentes en el lodo rojo, estos residuos sólidos provocan un impacto significativo en el ambiente, y la eliminación adecuada de los mismos representa un enorme desafío para las industrias de alúmina (Bhatnagar y col., 2011).

Las propiedades del lodo rojo varían significativamente con el tipo de bauxita procesada y con los diferentes métodos para su generación. El 90% del volumen de estas partículas se encuentra por debajo de las 75 micras. El área específica del lodo rojo, es de  $64-187 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , lo que indica que dicho residuo tiene un alto grado de dispersión de partículas minerales. El lodo rojo tiene un contenido de agua comprendido entre los  $700 \text{ a } 1000 \text{ kg m}^{-3}$ , que representa el 79% -93% del peso total. Tiene una estructura porosa con una relación de vacío de 2,5-3; una alta compresibilidad ( $E_g = 28-40 \text{ MPa}$ ) y resistencia al corte bajo ( $M = 9,6-74,3 \text{ kPa}$ ;  $\varphi = 13.5-21.0^\circ$ ) (Tian y col., 1998).

El lodo rojo tiene aplicación en el campo de la protección del ambiente; entre las aplicaciones más importantes, se encuentra el tratamiento de aguas residuales (Liu y Wu, 2012). La reactividad de la superficie de los minerales (óxidos) del lodo rojo impulsa la movilización y la adsorción de iones de metales pesados como el  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ , en el agua. Por lo tanto, tratar las aguas residuales con lodo rojo es una tecnología prometedora (Li, 2011).

En la zona industrial de Matanzas, próxima a Ciudad Guayana, la filial CVG-Bauxilum confina los lodos rojos que resultan de la producción de aluminio a partir de la bauxita extraída de los yacimientos de los Pijiguaos, la cual es transportada en barcas aguas abajo por el Orinoco. Este desecho industrial ha venido siendo acumulado en grandes fosas desde la década de 1960. Estas fosas están localizadas a pocos metros de la margen derecha del Orinoco, frente a la isla Fajardo (Montes, 2013).

### **II.3 ELEMENTOS A DETERMINAR.**

Los metales, en cantidades superiores a los límites permitidos según las legislaciones de cada país, son nocivos para los organismos vivos y dependiendo del metal, su

ingesta puede causar desde un envenenamiento poco severo hasta la muerte (Guevara y Pueyo, 1995). La legislación venezolana establece en el decreto N° 883, los límites máximos de los metales encontrados en los vertidos líquidos que sean o vayan a ser descargados, en forma directa o indirecta, a ríos, estuarios, lagos y embalses. Para los 2 metales a estudiar en este proyecto (plomo y níquel), se establece el mismo límite máximo, el cual es de  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  (Decreto N° 883, 1995).

### **II.3.1 Níquel.**

El níquel se encuentra en la naturaleza formando silicatos, óxidos, sulfuros, sulfatos, entre otros (PDVSA-INTEVEP, 1997). Los minerales que contienen dicho metal son: garnierita, milerita, niquelita, pentlandita y pirrotina, siendo estos dos últimos los más empleados en la extracción de este metal. El níquel tiene la capacidad de formar complejos con ligandos orgánicos a pH neutro por lo que su movilidad en ambientes acuáticos es considerada relativamente alta, comparada con las de otros metales (Rosas-Rodríguez, 2001). Es un elemento esencial para las plantas, sin embargo, este elemento es fototóxico cuando está presente en altas concentraciones (Díaz y col., 1999). La cuenca alta del río Guárico y del Tuy, está conformada por las Lomas de Níquel. Estas intrusiones han sido estudiadas sistemáticamente y se han encontrado grandes reservas de níquel (PDVSA- INTEVEP, 1997). Por esta razón, es muy probable que se encuentren altas concentraciones de este metal en los ríos antes mencionados. Entre las fuentes antropogénicas de este metal, se encuentra el complejo siderúrgico del Orinoco (Sidor) y la siderúrgica de Valencia (Quintal). Estas empresas utilizan el níquel en ferroaleaciones, ya que el mismo proporciona dureza, tenacidad, ligereza, cualidades anticorrosivas, térmicas y eléctricas. El níquel también se emplea en la acuñación de monedas y niquelado (PDVSA- INTEVEP, 1997). En Valencia y en Maracay existen empresas de niquelado, entre las más importantes se pueden mencionar: Sacramento Nickel Chrome C.A y Níquel Cromo Maracay S.R.L. En Maracay también se encuentra la Casa de la Moneda, que es el complejo industrial para acuñar monedas. El mercado de la telefonía celular en Venezuela ha crecido rápidamente en los últimos años, con la subsiguiente

producción en cantidades importantes de baterías desechadas. Estos equipos telefónicos utilizan baterías del tipo Ni-Cd y Ni-MH, que son depositadas en los vertederos municipales de Venezuela, los cuales están diseñados sin los estudios previos de impacto ambiental y sin reunir las condiciones mínimas de un relleno sanitario (Correia y Martín, 2004). En el Estado Carabobo, el más importante sitio de disposición final de desechos sólidos es el vertedero de La Guásima, asentado en la Cuenca de Pao-Cachinche, donde los suelos son muy permeables y las precipitaciones pueden arrastrar los lixiviados que contienen los metales presentes en las baterías hacia las aguas subterráneas y por escorrentía hacia las aguas superficiales, ya que el vertedero no cuenta con sistemas de controles ambientales (Polo y Guevara, 2001). Es posible que estos cuerpos de aguas superficiales y subterráneas se desplacen hacia el lago de Valencia, provocando la contaminación del mismo por la presencia del níquel y las demás sustancias tóxicas que conforman las baterías.

### **II.3.2 Plomo.**

Hay tres formas químicas de plomo: plomo metálico, compuestos inorgánicos (sales) y orgánicos de plomo (compuestos de plomo que contienen carbono). El plomo forma los derivados organometálicos menos estables y más reactivos; debido a la unión débil entre el plomo y el carbono. Es por ello que tiende a bioacumularse en los ecosistemas terrestres y acuáticos, plantas y animales, en forma de material particulado (United Nations Environment Programme, 2010). En el medio acuático, el plomo puede existir en forma iónica (altamente móvil y biodisponible), puede formar complejos orgánicos con materiales disueltos como por ejemplo los humus (unión bastante fuerte y disponibilidad hasta ciertos límites), se adjunta a las partículas coloidales tales como el óxido de hierro (fuertemente ligados y menos móviles), como también a partículas sólidas de arcilla o restos de organismos muertos (movilidad y disponibilidad muy limitada) (OECD, 1993). En Venezuela, el plomo suele presentarse en los depósitos hidrotermales. El yacimiento más importante se encuentra en la localidad de las Tapias, 10 Km al sur de la población de Bailadores

(Estado Mérida), y 140 Km al sur de la orilla meridional del Lago de Maracaibo. Exploraciones geológicas en detalle, realizadas en la región de la Villa-Totumo-Inciarte (Estado Zulia), colocaron al descubierto mineralizaciones hidrotermales de Pb-Ba asociadas con secuencias volcánicas y metamórficas de la Sierra de Perijá (PDVSA-INTEVEP, 1997). La mayoría de los ríos y lagos que se encuentran cerca de las poblaciones, están expuestos a la contaminación por plomo, ya que el mismo se utiliza en la construcción de cañerías y recipientes para contener líquidos, debido a su resistencia a la corrosión. Otra de las posibles fuentes antropogénicas, son las empresas de producción de ácido sulfúrico, las cuales utilizan el plomo para su obtención (PDVSA- INTEVEP, 1997). Entre las empresas de ácido sulfúrico en Venezuela, se destaca la industria de Ácidos y minerales de Venezuela C.A, ubicada en Puerto Ordaz, cerca de la unión de los ríos Caroní y Orinoco. Es probable que estos ríos puedan verse afectados negativamente por los efluentes de esta empresa. El complejo industrial militar (Cavim), situado en Maracay, utiliza el plomo en la elaboración de municiones, constituyendo una de las posibles fuentes de contaminación de este elemento en el lago de Valencia (PDVSA-INTEVEP, 1997).

#### **II.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (EAA).**

El método instrumental utilizado para determinar la presencia de plomo y níquel en las aguas empleando los lodos rojos como material adsorbente, es la espectroscopia de absorción atómica (EAA). Esta técnica se basa en la absorción de luz por los átomos de los elementos de una muestra, los cuales han sido previamente atomizados mediante algún tipo de energía (mechero, plasma, entre otras). Sobre la muestra se incide un haz de luz emitido por una lámpara con una longitud de onda definida según el elemento a determinar. La EAA se fundamenta en la ley de Lambert-Beer, que relaciona la concentración de los elementos (analitos) con respecto a la cantidad de energía absorbida (Walton y Reyes, 1983). Cuando la luz atraviesa un medio que contiene un analito absorbente (analito ya en fase vapor, atomizado), disminuye su intensidad como consecuencia de la excitación del analito, ya que los electrones de los átomos pueden ser promovidos a orbitales más altos por un instante mediante la

absorción de una cantidad de energía (es decir, luz de una determinada longitud de onda). Como la cantidad de energía adsorbida se puede medir, es posible, a partir de la ley de Lambert-Beer, calcular cuántas de esas transiciones tiene lugar, y así obtener una señal que es proporcional a la concentración del elemento que se mide (Skoog y col., 2005). La espectroscopia de absorción atómica (EAA), es una técnica sensible ( $0,001-0,02 \text{ mg L}^{-1}$ ) y específica debido a que las líneas de absorción atómica son considerablemente estrechas (de  $0,002$  a  $0,005 \text{ nm}$ ) y las energías de transición electrónica son únicas para cada elemento (Skoog y col., 2001). El espectrómetro de absorción atómica está constituido principalmente por una fuente de radiación monocromática (específica para cada elemento a analizar) o policromática (multielemental) como las lámparas de cátodo hueco, un atomizador para producir los átomos en fase vapor de la sustancia a analizar, un monocromador para seleccionar la longitud de onda de la radiación característica de cada elemento a analizar, un detector sensible a la radiación emitida y un procesador de la señal y de la lectura de salida. En términos generales, el funcionamiento es el siguiente: el haz emitido por la fuente atraviesa el sistema de atomización que contiene la muestra en estado de gas atómico, ésta llega al monocromador que elimina la radiación que no interesa para el estudio, pasando así al detector de la radiación absorbida, que luego es procesada y amplificada, dando como resultado una lectura de salida (Gallegos y col., 2012). En la Figura 1, se ilustra el funcionamiento del espectrómetro de absorción atómica.

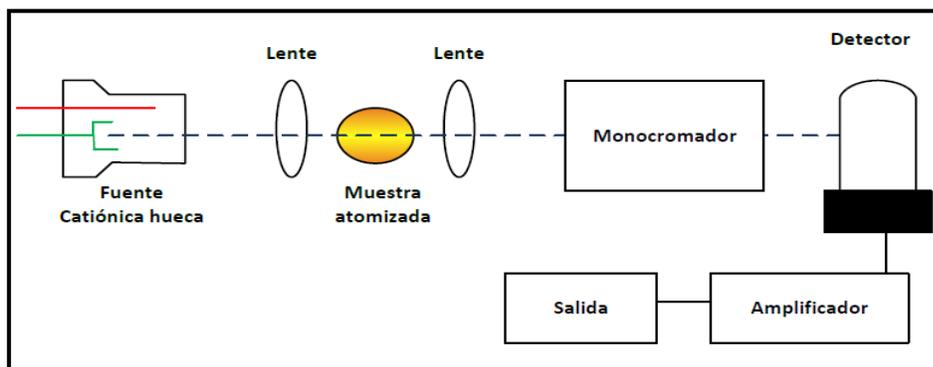


Figura N° 1. Esquema básico de un espectrómetro de absorción atómica. (Gallegos y col., 2012).

Las muestras deben ser tratadas previamente, ya que las mismas deben ser introducidas en el atomizador en forma de una solución. Antes de realizar la determinación del analito, es necesario realizar una curva de calibración con concentraciones preparadas a partir de un patrón de concentración conocida (Gallegos y col., 2012).

## **II.5 ESTUDIOS DE EQUILIBRIO (SÓLIDO-LÍQUIDO).**

En las separaciones sólido-líquido, cuando un adsorbato (analito en solución) se pone en contacto con un adsorbente, se establece un equilibrio denominado adsorción, entre la cantidad adsorbida de analito por el sólido con el analito que quedó en solución (Kumar y Sivanesan, 2007). Típicamente, la correlación matemática que constituye un papel importante para el análisis de modelos operativos, de diseño y de aplicación práctica de los sistemas de adsorción, se representa gráficamente al expresar la adsorción de la fase sólida contra su concentración residual (Ncibi, 2008). Los parámetros fisicoquímicos junto con las suposiciones termodinámicas, dan una idea del mecanismo de adsorción, de las propiedades de la superficie, así como el grado de afinidad de los adsorbentes (Bulut y col., 2008). A través de los años, se han desarrollado una gran variedad de modelos de isoterma de equilibrio: Langmuir, Freundlich, Brunauer-Emmett-Teller, Redlich-Peterson, Dubinin-Radushkevich, Temkin, Toth, Koble-Corrigan, Khan, Colina, Flory Huggins y Radke-Prausnitz, sin embargo, no todas estas isotermas son aplicables en todos los casos de adsorción. Estas se han formulado en función de tres criterios fundamentales, que incluyen la consideración cinética (estado dinámico de equilibrio), la termodinámica y el potencial teórico (transmite la idea principal en la generación de la curva característica) (Foo y Hameed, 2010).

Como paso previo al estudio de los modelos de adsorción, se debe determinar el parámetro  $q_e$  experimental, el cual representa la cantidad adsorbida en el equilibrio del analito con respecto a la masa de adsorbente, el cual se obtiene de la siguiente manera (Djomgoue y col., 2012, Irani y col., 2011, Rondón, 2004):

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V_{sol}}{m_{ads}} \quad (\text{Ec. 1})$$

donde:

$q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ): Cantidad de adsorbato en el adsorbente en el equilibrio.

$C_i$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ): Concentración inicial de los iones metálicos en la solución.

$C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ): Concentración final (en equilibrio) de los iones metálicos en la solución.

$V_{sol}$  (L): Volumen de la solución.

$m_{ads}$  (mg): Masa de adsorbente.

Una vez obtenidos los valores de  $q_e$  experimental, se gráfica  $q_e$  en función de  $C_e$ , permitiendo ver la tendencia experimental de la isoterma de adsorción. Se considera una isoterma ideal, aquella que muestre un excelente ajuste a los datos experimentales de adsorción con un coeficiente  $K_d$  igual a la unidad, obteniéndose una línea recta representada por la siguiente ecuación:

$$\frac{q_e}{C_e} = K_d \quad (\text{Ec. 2})$$

Cuando la isoterma no es lineal, hay otras aproximaciones que se pueden utilizar para describir la distribución del adsorbato en una superficie. Para ello se emplean los modelos isotérmicos mencionados anteriormente. En la figura 2 se pueden observar las diferentes isotermas o curvas de adsorción que no cumplen con la linealidad de la ecuación 2 (Belter y col., 1988).

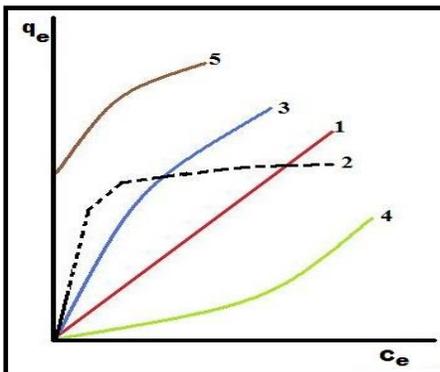


Figura N° 2. Principales isotermas de adsorción. 1) Ideal. 2) Langmuir. 3) Freundlich. 4) Anti-Langmuir. 5) Quimisorción (Belter y col., 1988).

A continuación, se muestra una explicación de los modelos de isothermas que serán utilizados para el estudio de adsorción de plomo y níquel en agua, empleando lodos rojos.

### II.5.1 Isotherma de Langmuir.

Esta isoterma fue desarrollada originalmente para describir la adsorción de un gas sobre el carbón activado. Se ha utilizado tradicionalmente para cuantificar y comparar el desempeño de diferentes biosorbentes (Langmuir, 1916). En su formulación, este modelo empírico presenta las siguientes suposiciones: se asume una monocapa de adsorción; la adsorción sólo puede ocurrir en un número finito (fijo) de sitios localizados, que son idénticos y equivalentes; no debe ocurrir interacción lateral, ni tampoco el impedimento estérico de las moléculas o iones adsorbidos, incluso en los sitios adyacentes (Vijayaraghavan y col., 2006). Con respecto a su derivación, la isoterma de Langmuir es homogénea, lo que implica que cada una de los iones o moléculas posee entalpías constantes y que la energía de activación de sorción es igual en todos los sitios (tienen la misma afinidad con el adsorbato) (Kundu y Gupta, 2006). Además, la teoría Langmuir supone una disminución de las fuerzas electrostáticas al aumentar la distancia entre el adsorbato y el adsorbente. La ecuación principal de la isoterma de Langmuir es la siguiente:

$$q_e = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (\text{Ec. 3})$$

donde:

$Q_0$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ): Capacidad de cobertura máxima de la monocapa.

$b$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ): Constante de la isoterma de Langmuir.

Existen varias formas linealizadas de la ecuación 3, sin embargo, la que se utilizó en esta investigación fue la siguiente:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b Q_0} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (\text{Ec. 4})$$

Graficando  $\frac{C_e}{q_e}$  vs  $C_e$ , se tiene que la pendiente es igual a  $\frac{1}{Q_0}$ , mientras que el punto de corte es igual a  $\frac{1}{bQ_0}$

Este modelo tiene una constante adimensional, comúnmente conocida como factor de separación ( $R_L$ ). Este parámetro indica la naturaleza de la adsorción, la cual puede ser: favorable ( $0 < R_L < 1$ ), desfavorable ( $R_L > 1$ ), lineal ( $R_L = 1$ ), o irreversible ( $R_L = 0$ ) (Webber y Chakkravorti 1974). Se puede representar como:

$$R_L = \frac{1}{1+bC_i} \quad (\text{Ec. 5})$$

donde:

$b$  ( $L \text{ mg}^{-1}$ ): Constante de Langmuir.

$C_i$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ): Concentración inicial de adsorbato.

### II.5.2 Isoterma de Freundlich.

Es la primera relación que describe la adsorción no ideal, reversible y no se limita a la formación de monocapa. Este modelo empírico tiene una distribución no uniforme de adsorción de calor y presenta afinidad heterogénea sobre la superficie (Adamson y Gast, 1997). En la actualidad, la isoterma de Freundlich se aplica ampliamente en sistemas heterogéneos, especialmente en compuestos orgánicos o especies altamente interactivas sobre carbón activado y tamices moleculares, además de describir muy bien los procesos en sistemas sólido-líquido. La ecuación que modela la isoterma de Freundlich, es la siguiente:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (\text{Ec. 6})$$

donde:

$K_f$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ): Constante de la isoterma de Freundlich.

$1/n$ : Afinidad de adsorción del adsorbente.

Linealizando la ecuación 6, se obtiene lo siguiente:

$$\log(q_e) = \log(K_f) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (\text{Ec. 7})$$

El parámetro  $1/n$  se obtiene de la pendiente de la ecuación 7 y  $\log(K_f)$  corresponde al punto de corte, cuando se grafica  $\log(q_e)$  vs  $\log(C_e)$ . Los rangos de pendiente entre 0 y 1, indican una medida de la intensidad de adsorción o heterogeneidad de la superficie. A menor pendiente (más cercana a cero), la adsorción es deficiente, ya que se considera que la superficie es muy heterogénea y  $1/n$  mayor a uno, indica que la adsorción es eficiente (Haghsresht y Lu, 1998).

### II.5.3 Isoterma de Dubinin-Radushkevich.

Es un modelo empírico concebido inicialmente para la adsorción de vapores subcríticos en microporos sólidos después de un mecanismo de llenado de los poros. Se aplica generalmente para expresar el mecanismo de adsorción con una distribución gaussiana de la energía sobre una superficie heterogénea (Dabrowski, 2001). La ecuación general de esta isoterma, es la siguiente:

$$q_e = (q_s)\exp(-K_{ad}\epsilon^2) \quad (\text{Ec. 8})$$

donde:

$q_s$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ): Capacidad de saturación teórica de la isoterma.

$K_{ad}$  ( $\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$ ): Constante de la isoterma de Dubinin-Radushkevich.

$\epsilon$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ): Potencial de Polanyi.

La expresión linealizada de la ecuación 8, es la siguiente:

$$\ln(q_s) = \ln(q_e) - K_{ad}\epsilon^2 \quad (\text{Ec. 9})$$

Donde la gráfica de  $\ln(q_s)$  vs  $\epsilon^2$ , presenta una pendiente negativa igual a  $-K_{ad}$  y un punto de corte igual a  $\ln(q_s)$ .

El parámetro  $\epsilon$  puede correlacionarse como:

$$\epsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (\text{Ec. 10})$$

donde:

$R$  ( $\text{kJ molK}^{-1}$ ): Constante de los gases corregida para líquidos.

$T$ (K): Temperatura absoluta.

$C_e$  (mol L<sup>-1</sup>): Concentración final (en equilibrio) de los iones metálicos en la solución.

Este modelo establece una energía libre media  $E$ , definida como el cambio de energía libre cuando un mol de iones es transferido desde el infinito en la disolución a la superficie del sólido. Fue calculada a partir del valor de  $K_{ad}$  utilizando la siguiente ecuación (Hobson, 1969):

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2(-K_{ad})}} \quad (\text{Ec. 11})$$

donde:

$E$  (kJ mol<sup>-1</sup>): Energía libre media.

La magnitud de  $E$  es útil para establecer el mecanismo de adsorción. Así, si el valor de  $E$  se encuentra entre 8 y 16 kJ mol<sup>-1</sup>, el tipo de retención puede explicarse por un proceso de quimisorción. Valores de  $E < 8$  kJ mol<sup>-1</sup> se corresponden con un mecanismo de fisisorción (Saeed y col., 2003).

## II.6 CARACTERIZACIÓN ANALÍTICA.

### II.6.1 Límites de detección.

El límite de detección es el mínimo valor de absorbancia que el equipo de absorción atómica detecta y es diferente a la señal del blanco o señal de fondo (Skoog y col., 2001). Este parámetro se calcula de la siguiente forma:

$$\text{Señal de LD} = X_b + 3S_b \quad (\text{Ec. 12})$$

El límite de detección también se puede expresar en términos de concentración:

$$\text{LD} = \frac{3S_b}{m} \quad (\text{Ec. 13})$$

donde:

$m$ : Pendiente de la curva de calibración que se va a analizar.

$X_b$ : Media de los valores de absorbancia del blanco.

$S_b$ : Desviación estándar de los valores de absorbancia del blanco.

### **II.6.2 Precisión.**

Se relaciona con la repetibilidad de los resultados, es decir, la concordancia entre los valores numéricos de dos o más medidas replicadas que se han realizado exactamente de la misma forma (Skoog y col., 2001). Consiste en preparar 2 o más soluciones de un elemento a la misma concentración, luego se realiza el procedimiento analítico (sistema en batch) y finalmente se mide la absorbancia de cada una de ellas por triplicado. La desviación estándar relativa de cada una de las muestras se determina mediante la siguiente ecuación (Skoog y col., 2001):

$$\%RSD = \frac{S_A}{X_A} \times 100 \quad (\text{Ec. 14})$$

donde:

$S_A$ : Desviación estándar de los valores de absorbancia de la muestra.

$X_A$ : Promedio de los valores de absorbancia de la muestra.

Una vez que se obtienen las desviaciones estándar de cada una de las soluciones, se determina el promedio de estas desviaciones ( $X_{RSD}$ ), el cual debe encontrarse aproximadamente entre 1 y 2% (Skoog y col., 2005).

### **II.6.3 Exactitud.**

Es el grado de concordancia entre el resultado y un valor de referencia certificado (Skoog y col., 2001). Existen diferentes formas de evaluar la exactitud, todas tienen la finalidad de validar la metodología empleada. Entre ellas está el uso de patrones certificados (muestras de valor exactamente conocido), sin embargo, el empleo de esta técnica es complicado, ya que los patrones certificados son muy costosos. Por lo tanto, se llevan a cabo estudios de recuperación, que consisten en enriquecer las muestras reales (endógeno), con una concentración conocida del elemento (Skoog y col., 2005). Estas muestras reales pueden ser tomadas, por ejemplo, de algún río o lago que aparentemente muestre síntomas de contaminación por metales pesados. En los estudios de remoción de metales, el porcentaje de recuperación se obtiene de la siguiente manera:

$$\% \text{Recuperación} = \frac{\% \text{Remoción experimental}}{\% \text{Remoción teórico}} \times 100 \quad (\text{Ec. 16})$$

Donde el porcentaje de remoción experimental está fundamentado en la concentración total del elemento (la muestra real más una concentración conocida o añadida), mientras que el porcentaje de remoción teórico, corresponde a la concentración conocida del elemento, pero en solución de agua desionizada. Idealmente, el porcentaje de recuperación debe ser igual o cercano al 100%.

### **CAPÍTULO III**

#### **MARCO METODOLÓGICO**

En este trabajo se planteo, el uso de lodos rojos como materiales adsorbentes en la remoción de plomo y níquel de agua desionizada (18 MQ), empleada en el laboratorio y de aguas residuales provenientes del río Guey y el lago de Valencia, ambos situados en Maracay (estado Aragua). Dicho estudio se llevo a cabo mediante la aplicación de un sistema dinámico en batch, siendo necesario desarrollar la siguiente metodología experimental:

##### **III.1 INSTRUMENTACIÓN.**

Se utilizó un espectrómetro de Absorción Atómica Perkin Elmer 5100 (Norwalk, CT, USA), equipado con un sistema de bola de impacto en el nebulizador y lámparas de cátodo hueco (marca Perkin Elmer), para cada uno de los metales estudiados. Se trabajó con una longitud de onda y una corriente de lámpara de plomo y níquel de 217,0 nm y 10,0 mA y 232,0 nm y 30,0 mA, respectivamente. Se emplearon flujos de acetileno y aire de 2,0 y 10,0 L min<sup>-1</sup> respectivamente, en todos los casos según especificaciones de operatividad del equipo. Para la caracterización se empleó un difractómetro Bruker D8 Advance (Germany) equipado con tubo de Rayos X (Cu-K $\alpha$ ). Un microscopio electrónico, marca Hitachi (Japón), modelo S2400, y trabajando con una corriente de 20 KW. Un espectrómetro de infrarrojo Perkin Elmer (Germany), Spectrom RX1. Para las medidas de pH, un pHmetro Sper Scientific de

rango entre 0 a 14 pH. Las coordenadas de las zonas de muestreo de aguas residuales se determinaron mediante el uso de un GPS (marca Garmin).

### **III.2 REACTIVOS Y MATERIALES.**

- Solución estándar de plomo con una concentración de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , MERCK.
- Solución estándar de níquel con una concentración de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , MERCK.
- $\text{HNO}_3$ : ácido nítrico, 65% p.a, densidad:  $1,4 \text{ kg L}^{-1}$ , MERK.
- Lodos rojos, proporcionados por el Ing. Germán Gruber de la empresa CVG Bauxilum (Ciudad Bolívar-Venezuela).
- Acetileno de grado espectroscópico, AGA.
- Lámparas de cátodo hueco de plomo y níquel, Perkin Elmer.
- Material volumétrico de vidrio.

### **III.3 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS DE LODOS ROJOS.**

Los lodos rojos se recolectaron en una zona cercana a las fosas de Bauxilum en estado sólido y presentaron humedad. Las muestras se tomaron con una espátula y se colocaron en envases de polietileno. Se midió su pH en el sitio con una cinta de pH, indicando una alta alcalinidad. Luego, las muestras de lodos rojos fueron trasladadas por vía terrestre en cavas equipadas con hielo seco. En el laboratorio se realizaron 25 lavados a las muestras. Cada lavado consistió en colocar la muestra de lodos rojos en una cápsula de porcelana, se agregaron 300 mL de agua destilada y 10 g de  $\text{MgSO}_4$  por cada 5 g de lodo para tratar de desplazar los iones de sodio y poder bajar el pH efectivamente. Se trituró el material mediante el uso de un mazo y un mortero de porcelana con la finalidad de homogeneizar las partículas sólidas, se filtraron los lodos rojos en solución acuosa y se midió el pH de los mismos. Se repitieron los pasos anteriores hasta que el pH se mantuvo constante en 9,7 unidades de pH. Se procedió a lavar las muestras con ácido nítrico para terminar de disminuir el pH del lodo hasta un valor aproximado al pH neutro. Asegurando una cantidad de lodos rojos suficiente para los experimentos, se tomaron 200 g del mismo, se diluyeron en 2700 mL de agua destilada, se agregaron 58 mL de  $\text{HNO}_3$  (40% p.a, densidad:  $1,4 \text{ Kg L}^{-1}$ ,

MERK), se dejó reposar la mezcla por 15 minutos, luego se filtró la solución para separar el ácido del sólido y se midió el pH del adsorbente disuelto en agua destilada. El volumen de agua destilada, así como el de HNO<sub>3</sub>, fueron estimados a partir de pruebas similares que se realizaron a diferentes cantidades de muestra, diluidas en distintas cantidades de agua y de HNO<sub>3</sub>. De esta manera, se logró bajar el pH de los lodos rojos hasta 7,6 unidades de pH. Una vez encontrado el pH deseado, se filtró el material adsorbente y se secó en el horno a 100°C por 24 horas. Ya en estado sólido y seco, se tomaron muestras para establecer el tamaño de partícula por tamizado con mallas de diferentes diámetros.

### **III.4 SISTEMA EN BATCH.**

#### **III.4.1 Optimización de parámetros analíticos.**

Luego de haber tratado los lodos rojos, se pesó una cantidad del mismo (a optimizar), se prepararon las soluciones de los metales con agua desionizada, a partir de las soluciones estándar a una concentración (a optimizar). Las soluciones de los metales en presencia de las muestras de lodos rojos se agitaron a un tiempo de contacto adecuado (a optimizar), y se empleó para ello, un vortex de agitación operando a 1200 rpm, luego se separó el sólido de la solución por filtración y centrifugación a 2000 rpm por 6 minutos. Estas soluciones luego fueron colocadas en el sistema de aspiración del EAA para su detección. Dado a que en todos los casos, la absorbancia medida se encontró fuera de la curva de calibración del metal en estudio, se realizaron diluciones adecuadas para que el equipo pudiese mostrar la señal de absorbancia respectiva.

#### **III.4.2 Análisis de aguas residuales.**

Las muestras de aguas residuales fueron recolectadas de 3 zonas del río Guey y un sector del lago de Valencia, ambos situados en Maracay (Edo. Aragua). A continuación, se muestra la ubicación específica de las muestras reales:

M1: río Guey, parque CENIAP, Av. Universidad. Coordenadas: N 10° 15' 52'' y W 67° 36' 41''.

M2: río Guey, paralelo a la autopista regional del centro, cerca del puente Libertador, en la vía hacia el peaje de Tapatapa. Coordenadas: N 10° 14' 20'' y W 67° 37' 05''.

M3: río Guey, puente Anton Phillips, zona industrial de Maracay. Coordenadas: N 10° 13' 58'' y W 67° 37' 14''.

M4: Lago de Valencia, Urb. La Punta. Coordenadas: N 10° 12' 32'' y W 67° 35' 50''.

El mapa de las zonas de muestreo de aguas residuales, se presenta en la sección 2 de los anexos.

Como todas las zonas de muestreo fueron de fácil acceso, se tomaron las aguas residuales con un tobo de 10 L a nivel superficial donde se encontraron restos de sedimentos, se colocaron en botellas de polietileno de 1 L, y se agregó a cada botella 25 gotas de ácido nítrico al 10% p.a, para preservar los iones metálicos en las soluciones. Se llenaron dos botellas por muestra. Luego fueron trasladadas por vía terrestre al laboratorio. Para el análisis de las aguas residuales se aplicó el mismo procedimiento descrito en la sección III.4.1, bajo las condiciones óptimas encontradas, y se fijó una concentración de metal de 50 mg L<sup>-1</sup> para las 4 matrices ambientales estudiadas. En el caso del plomo, se midió directamente la absorbancia del sobrenadante después del centrifugado, mientras que para el análisis del níquel, ameritó diluir la solución después de la adsorción por un factor de 2,5. De este modo se pudo medir la absorbancia de los iones de Ni<sup>2+</sup> en las muestras de aguas residuales.

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

#### IV.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS LODOS ROJOS.

El difractograma mostrado en la figura N° 3, fue analizado con ayuda del software EVA, proporcionado por Bruker-siemens, y utilizó la base de datos pcpdf 1998.

##### IV.1.1 Difracción de rayos X (DRX).

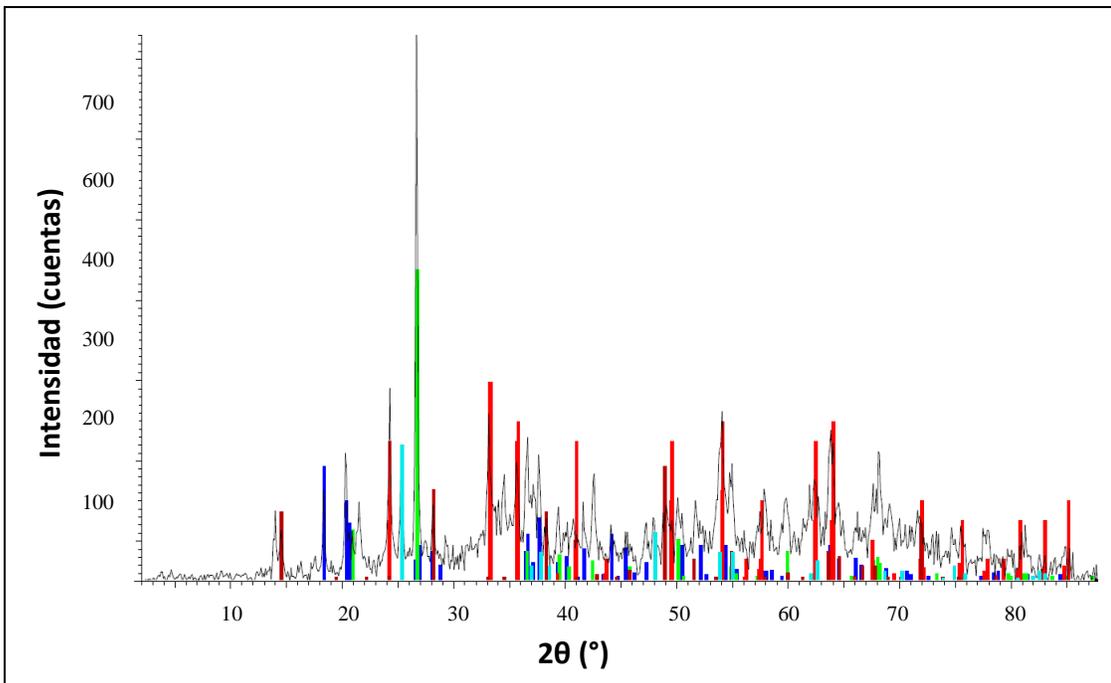


Figura N° 3. Difractograma del lodo rojo antes del tratamiento.

Tabla N° 1. Leyenda de los componentes minerales del lodo rojo, encontrados por DRX.

Leyenda	Componente mineral	Fórmula química
	Hematita	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
	Gibbsita	$\text{Al}(\text{OH})_3$
	Cuarzo	$\text{SiO}_2$
	Bohemita	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	Anatasa	$\text{TiO}_2$

La mayoría de los picos coincidieron con el patrón de difracción pcpdf con código de referencia No 06-0502, correspondiente a la hematita. La hematita es un mineral compuesto de óxido férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), el cual presenta un 70% de hierro en estado puro y se encuentra principalmente en los yacimientos sedimentarios (PDVSA-INTEVEP, 1997). El pico que presentó mayor intensidad en el difractograma, se correspondió con el patrón de difracción del cuarzo con código de referencia No 46-1045, este mineral se encuentra presente en gran cantidad de rocas ígneas, metamórficas y sedimentarias, y está compuesto de sílice ( $\text{SiO}_2$ ) (PDVSA-Intevep, 1997). Los demás picos detectados, fueron consistentes con los patrones de la gibbsita, que es una de las formas minerales del  $\text{Al}(\text{OH})_3$  y se sitúa en los depósitos hidrotermales (PDVSA-Intevep, 1997), bohemita, que pertenece a la clase de los minerales óxidos, con un alto contenido de aluminio y puede encontrarse en depósitos de bauxita o laterita (PDVSA-Intevep, 1997), y anatasa, que es una de las formas minerales del  $\text{TiO}_2$ , y se puede encontrar en rocas ígneas y metamórficas (PDVSA-Intevep, 1997). Estos minerales corresponden a los códigos de referencia No 33-0018, 01-1283 y 21-1272 respectivamente. Por otra parte, el difractograma muestra picos de difracción agudos entre  $18$  y  $28^\circ$ , fuera de este intervalo, se aprecian picos anchos y asimétricos, lo que evidencia un bajo grado de cristalinidad del material (Mobassherpour y col., 2007). Estudios de caracterización de lodos rojos realizados por otros autores, revelaron mediante DRX, la presencia de los siguientes minerales: hematita (He y col., 2013, Smiljanić, 2010, Gupta y Sharma, 2002, Yue y col., 2010, Zhu y col., 2007), cuarzo (Altundogan, 2002, He y col., 2013, Smiljanić, 2010, Gupta y Sharma, 2002, Zhu y col., 2007), gibbsita (Smiljanić, 2010, Smiljanić, 2011), bohemita (Altundogan, 2002), anatasa (Smiljanić, 2010, Gupta y Sharma, 2002), silicatos de calcio titanio y aluminosilicatos de sodio (Zhu y col., 2007). Estos resultados indican que los materiales arcillosos encontrados en la literatura, contienen minerales en común con los lodos rojos venezolanos.

#### IV.1.2 Microscopia electrónica de barrido con análisis elemental por dispersión de energía de rayos X (MEB-EDX).

Para este análisis se emplearon 5 g de lodo rojo en licor tratado con 10 g de  $MgSO_4$  y lavado con agua destilada hasta pH neutro. Luego fue sometido a ultrasonido y finalmente se llevó a cabo el análisis en tres capas. En cada capa se tomó una muestra. A continuación se muestran las micrografías de las 3 muestras analizadas y los porcentajes atómicos de los elementos presentes en cada una de ellas.

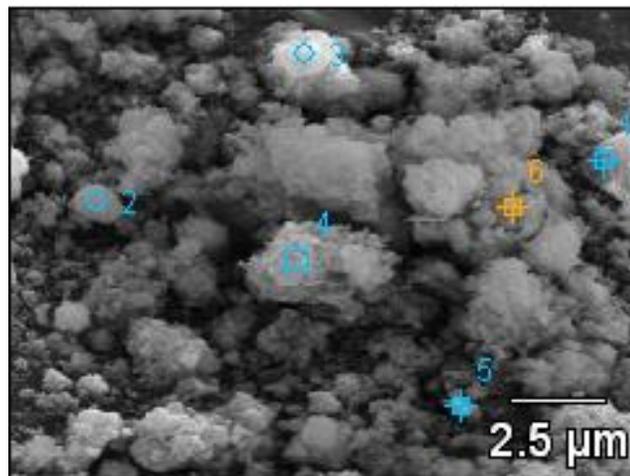


Figura N° 4. Micrografía de la capa superior del tubo de ensayo (muestra 1).

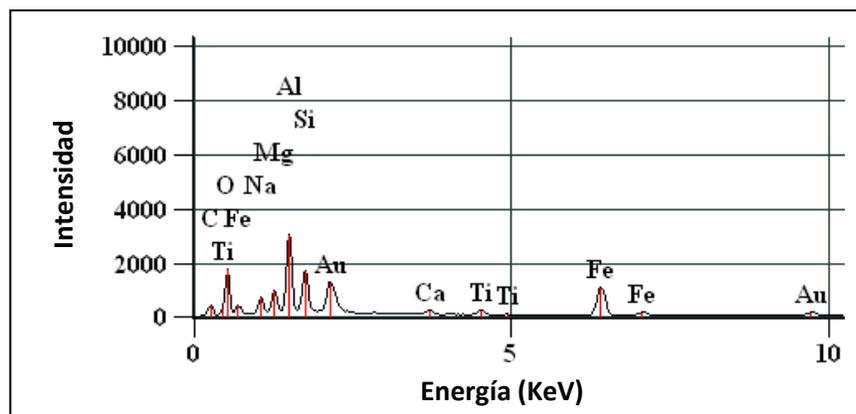


Figura N° 5. Diagrama de energía del punto 6 correspondiente a la micrografía de la muestra 1.

Tabla N° 2. Porcentaje en peso de los elementos que constituyen la muestra 1.

Puntos escaneados	O	F	Na	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Cr	Fe
1	29,33	0,72	1,49	2,42	4,49	57,89	0,18	0,42	-	3,05
2	28,00	1,32	14,70	2,59	20,96	18,02	1,80	1,29	-	11,32
3	33,63	-	8,67	2,79	29,61	10,47	1,14	1,21	-	12,47
4	31,76	2,31	3,49	8,43	20,90	5,73	14,76	1,31	-	11,31
5	11,54	-	2,84	3,46	8,99	3,01	0,49	18,91	0,13	50,63
6	22,98	-	8,43	6,27	19,37	11,56	1,30	2,42	-	27,67

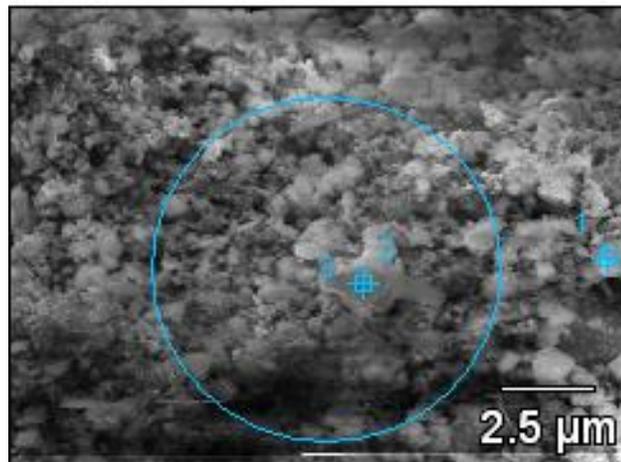


Figura N° 6. Micrografía de la capa intermedia del tubo de ensayo (muestra 2).

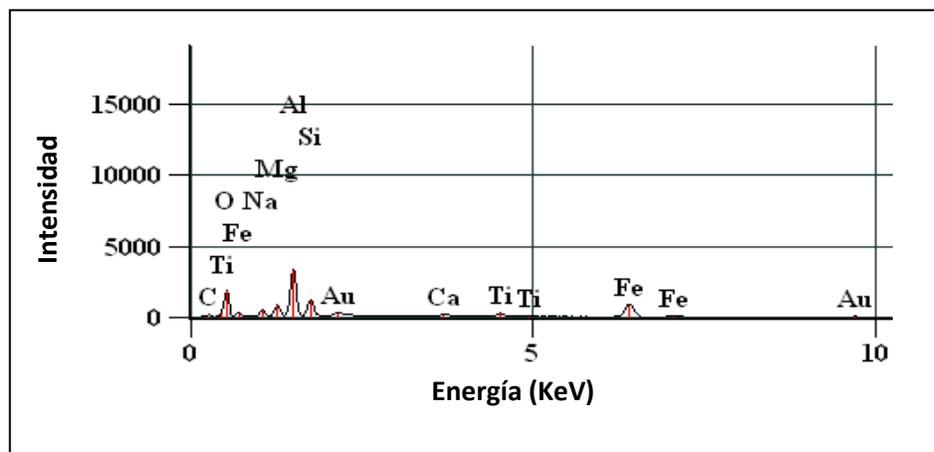


Figura N° 7. Diagrama de energía del punto 3 correspondiente a la micrografía de la muestra 2.

Tabla N° 3. Porcentaje en peso de los elementos que constituyen la muestra 2.

Puntos escaneados	O	Na	Mg	Al	Si	S	Ca	Ti	Fe
1	22,96	5,08	3,28	14,02	6,44	-	0,64	1,83	45,76
2	28,46	4,65	6,33	20,01	5,83	0,96	0,94	3,55	29,27
3	26,95	5,66	5,28	21,80	8,26	-	1,68	3,69	26,67

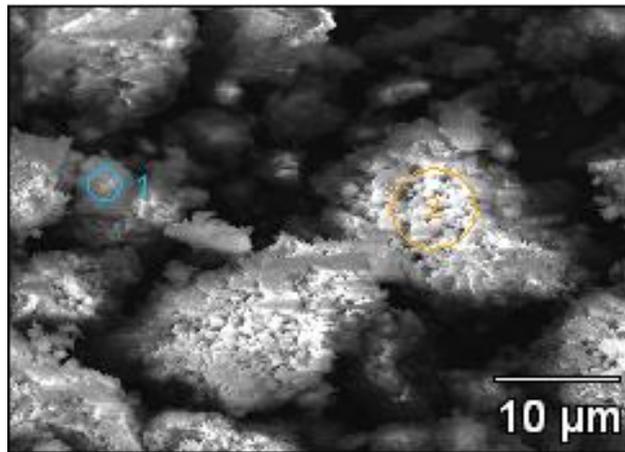


Figura N° 8. Micrografía de la capa inferior del tubo de ensayo (muestra 3).

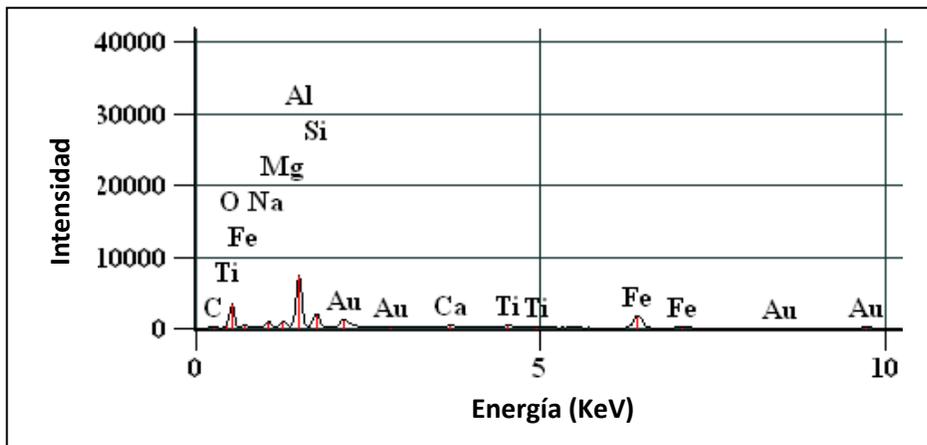


Figura N° 9. Diagrama de energía del punto 2 correspondiente a la micrografía de la muestra 3.

Tabla N° 4. Porcentaje en peso de los elementos que constituyen la muestra 3.

Puntos escaneados	O	Na	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Fe
1	19,72	3,58	3,32	15,03	6,60	1,64	14,56	35,56
2	26,20	6,04	3,68	24,61	7,73	1,62	3,32	26,81

La micrografía de la muestra 1 (figura N° 4) exhibe una morfología irregular, presentando partículas con tamaños variados. En cuanto a la imagen de la muestra 2 (figura N° 6), se aprecia una morfología más homogénea, al igual que la muestra 3 (figura a N° 8), con la diferencia de que en esta última se observan aglomerados más grandes que se pueden visualizar con aumento de 1000X, lo cual se debe al método de separación empleado. La magnificación de la imagen N° 8 también permite visualizar la porosidad superficial del material. Por medio de este análisis, se determinó la presencia de hierro, oxígeno, aluminio y silicio en mayores cantidades que otros elementos encontrados, como el sodio, calcio, magnesio y titanio (tablas 2, 3 y 4), coincidiendo con los resultados obtenidos por DRX. En la bibliografía consultada, los autores también determinaron por MEB, un alto contenido de los elementos encontrados para los lodos rojos en estudio (He y col., 2013, Sahu y col., 2011).

Los resultados obtenidos por EDX muestran que el lodo rojo es un material heterogéneo en composición, donde se puede ver claramente que los minerales mayoritarios son los de hierro y aluminio, sin embargo, su distribución depende del tamaño del particulado. Los elementos encontrados por este análisis, sugieren la presencia de aluminosilicatos en la estructura de los lodos rojos. Por otro lado, se aprecia una mayor cantidad de minerales de aluminio (gibbsita y bohemita) en el particulado más fino (muestras 1 y 2) que en el particulado más grueso. Los resultados anteriores concuerdan con los obtenidos por DRX, y permiten establecer que debido a la heterogeneidad del material, pudiera ser considerado como adsorbente de iones metálicos, ya que la reactividad de la superficie de los minerales de óxido del lodo rojo, impulsa la movilización y la adsorción de iones de metales pesados en aguas naturales y residuales (Li, 2011).

### IV.1.3 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

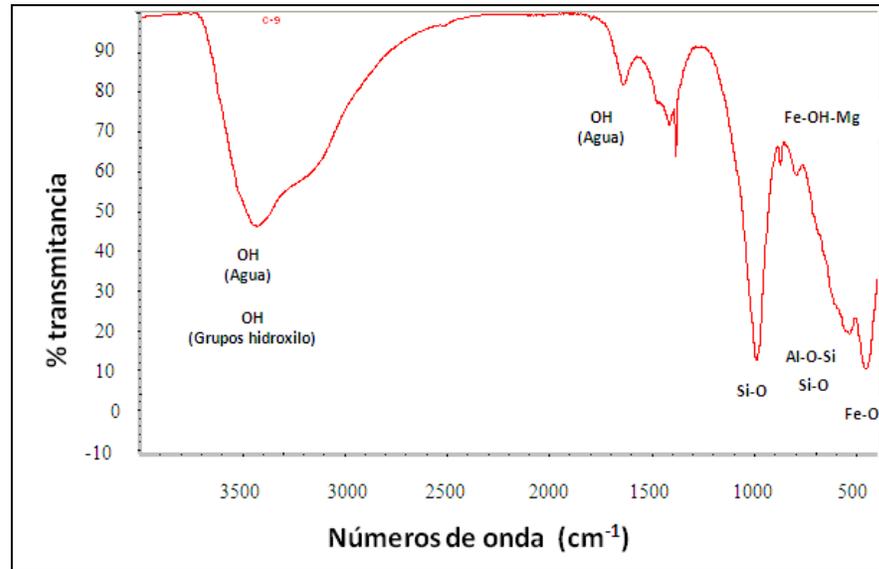


Figura N° 10. Infrarrojo de los lodos rojos a 9 unidades de pH (antes del tratamiento ácido).

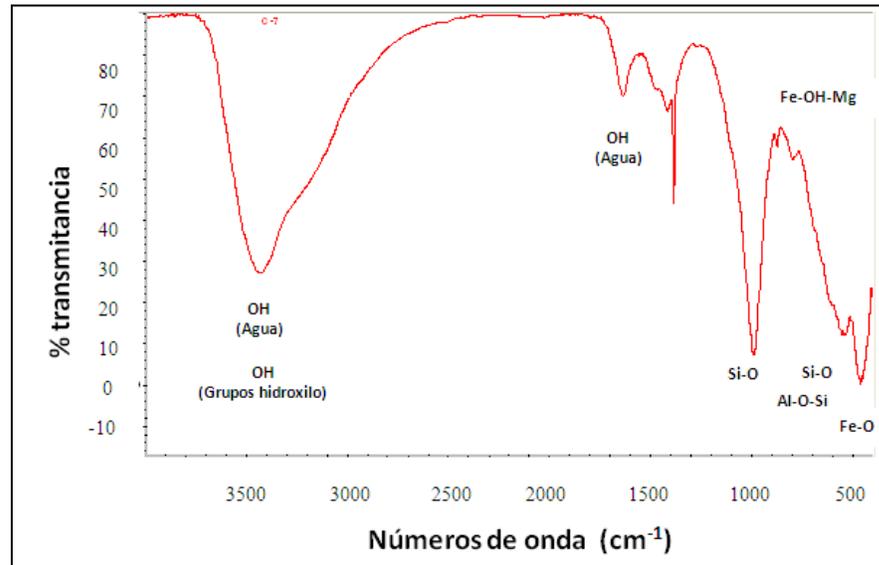


Figura N° 11. Infrarrojo de los lodos rojos a 7 unidades de pH (después del tratamiento ácido).

Se evidencia similitud entre el espectro FTIR de la muestra antes del tratamiento con ácido y el espectro de la muestra después del tratamiento, lo que señala que el HNO<sub>3</sub> no modifica a los grupos funcionales encontrados en la estructura de los lodos rojos.

El hecho de que no haya modificación en los IR implica que el pH fue controlado muy cercano al neutro, de lo contrario se apreciaría disminución en la intensidad de los picos de difracción obtenidos. La banda localizada en la región de 3000-3600  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones de los enlaces O-H, pertenecientes a los grupos hidroxilo de la superficie de los lodos rojos y también, al agua de hidratación de dicho material, mientras que la banda a 1638  $\text{cm}^{-1}$ , ubicada en ambos espectros, se debe a las vibraciones de estiramiento del enlace O-H del agua (Castaldi y col., 2010, Gok y col., 2007, Jankovic y col., 2013). En los dos espectros también se puede observar un gran pico situado a 989  $\text{cm}^{-1}$ , el cual se puede asociar a los enlaces Si-O (Gok y col., 2007, Yadav y col., 2010). Por su parte, el grupo Si-O-Al, está asociado al pico de difracción a 541  $\text{cm}^{-1}$  y los enlaces del grupo Si-O se repiten a 536  $\text{cm}^{-1}$  (Avella, 2011, Gok y col., 2007), ambas bandas se encuentran en las gráficas 10 y 11. Los picos débiles a 800 y 788  $\text{cm}^{-1}$ , localizados en los respectivos espectros 10 y 11, están relacionados con enlaces Fe-OH-Mg (Avella, 2011). Por último, las bandas a 457 y 460  $\text{cm}^{-1}$ , registradas en las figuras 10 y 11 respectivamente, corresponden a las vibraciones de estiramiento de los enlaces Fe-O de la hematita (Yariv y Mendelovici, 1979, Castaldi y col., 2010). Los grupos funcionales identificados antes y después del tratamiento de los lodos rojos con ácido por FTIR, concuerdan con los resultados obtenidos por los métodos de DRX y MEB-EDX.

## **IV.2 OPTIMIZACIÓN DE PARÁMETROS ANALÍTICOS.**

Los parámetros analíticos se optimizaron en el siguiente orden: pH, cantidad de adsorbente, tiempo de contacto y concentración inicial del analito en la solución. El estudio consistió en el método univariado. En los apéndices A y B, se muestran los cálculos de la concentración final de los analitos y el porcentaje de remoción. El tamaño de partícula oscilo entre 100 y 150 mesh.

### **IV.2.1 pH de la solución.**

El estudio del pH se realizó partiendo de las siguientes condiciones iniciales: 50 mg  $\text{L}^{-1}$  del metal, 100 mg de lodos rojos y 1 hora de contacto. Se prepararon 6 soluciones

del metal a la misma concentración y a los siguientes valores de pH: 2, 3, 4, 5, 6 y 6,5 unidades de pH. A continuación se muestra la tendencia del porcentaje de remoción en función del pH de la solución para el plomo y el níquel.

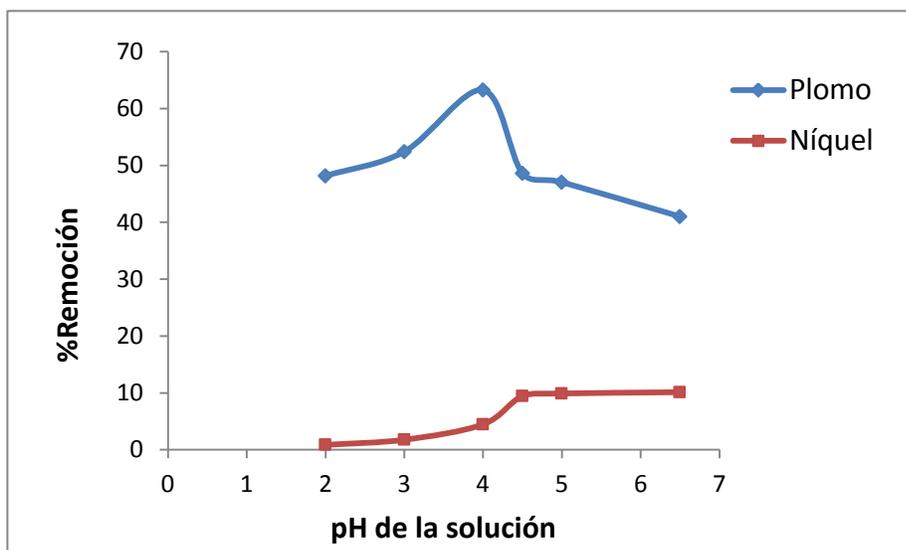


Figura N° 12. Porcentaje de remoción en función del pH de la solución para el plomo y el níquel.

Entre 2 y 4 unidades de pH, se observa un incremento del porcentaje de remoción para ambos metales al aumentar el pH. Esto se debe a que los sitios activos del material se cargan positivamente a bajo pH, lo que lleva a la competencia entre los protones y los iones metálicos por los sitios de adsorción disponibles. Sin embargo, a medida que aumenta el pH, la competencia va disminuyendo debido a que los sitios activos superficiales se van cargando negativamente, lo que mejora la adsorción de los metales a través de las fuerzas de atracción electrostática (Jiang y col., 2010). En el caso del plomo, se alcanza una remoción máxima del 63% en 4 unidades de pH, por encima de este pH, el porcentaje de remoción decrece. Hao Chen y Aiqin Wang (2007), obtuvieron el mismo comportamiento de remoción en función del pH, empleando arcilla Paligorskita como material adsorbente y alcanzaron una remoción máxima del 56% en 5,5 unidades de pH. Los autores explican que la disminución de la adsorción de plomo a valores mayores de 5,5 unidades de pH, se debe a la baja movilidad del metal ya que disminuye su forma iónica en la solución por la formación de otros compuestos, lo que reduce la probabilidad de contactos entre el

adsorbente y adsorbato. La tendencia del porcentaje de remoción vs pH que se obtuvo para el plomo, es consistente con las obtenidas en los estudios de remoción de plomo empleando: lodos rojos (Gupta y col., 2001), arcillas de Arabia Saudita (Al-Jlil y Alsewailem, 2009) y arcilla poli-(metoxietil) acrilamida (PMEA) (Solener y col., 2008). El pH óptimo que se obtuvo para el plomo, es favorable para el estudio de adsorción del metal en aguas residuales, ya que las mismas presentan valores de pH ácido, por lo tanto, no es necesario el uso adicional de alguna base para modificar el pH de la solución. Con respecto al níquel, La remoción aumenta junto con el pH, alcanzando el equilibrio en 6,5 unidades de pH, correspondiente a un porcentaje de remoción del 10%. Por encima de 6,5 unidades de pH, la adsorción de níquel permanece constante. Tirtom y colaboradores (2012), obtuvieron la misma tendencia de remoción de níquel en función del pH, utilizando arcilla-epiclorhidrina reticulada quitosano (ERQ) como adsorbente, y alcanzaron una remoción máxima del 13% en 6 unidades de pH.

#### **IV.2.2 Cantidad de adsorbente.**

La dosis de lodos rojos, se evaluó a las siguientes condiciones: concentración inicial del metal de  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , 1 hora de contacto y se ajustaron las soluciones de ambos metales a los valores de pH de máxima remoción, obtenidos en la optimización anterior (4 y 6,5 para plomo y níquel respectivamente). En el caso del plomo, se prepararon 9 soluciones y se agregaron las siguientes cantidades de adsorbente: 50, 80, 100, 120, 150, 180, 200, 230 y 250 mg. Para el estudio del níquel se prepararon 8 soluciones y se añadieron las siguientes dosis de lodos rojos: 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350 y 400 mg. A continuación, se muestra el comportamiento del porcentaje de remoción en función de la cantidad de adsorbente para el plomo y el níquel:

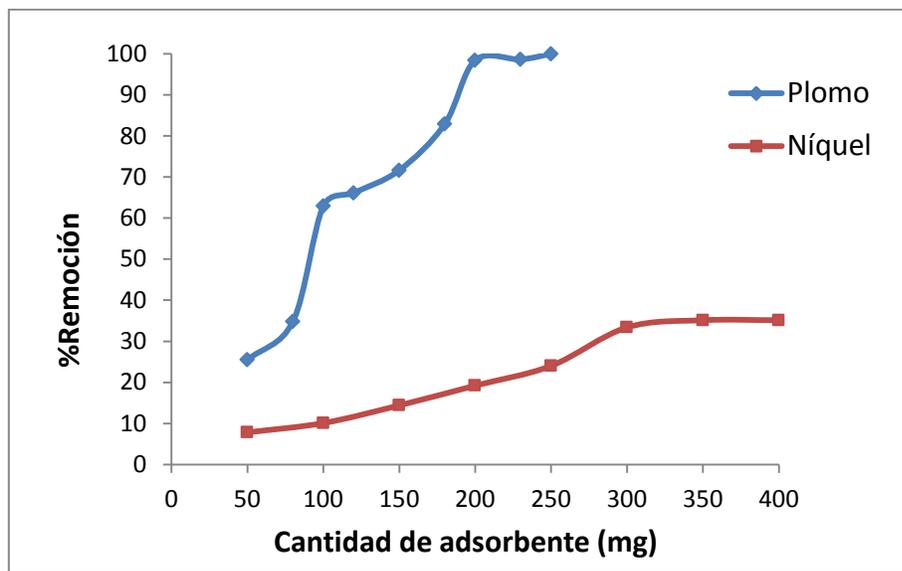


Figura N° 13. Porcentaje de remoción en función de la cantidad de adsorbente para el plomo y el níquel.

En la figura N° 13, se muestra un crecimiento del porcentaje de remoción para ambos metales a medida que aumenta la dosis de adsorbente, ya que una mayor cantidad de lodos rojos implica un mayor número de sitios activos disponibles en la superficie del material (Al-Shahrani, 2012). Este comportamiento coincide con los estudios de adsorción de plomo y cadmio empleando tripolifosfato (TPP) impregnado con caolinita, realizados por Unuabonah y colaboradores (2007). Los autores atribuyen esta tendencia al aumento de la carga negativa superficial del material, como también a la disminución del potencial electrostático cerca de la superficie sólida, que favorece la interacción analito-adsorbente. En la gráfica N° 13, también se puede observar que ambos analitos alcanzan una meseta, indicando que el aumento de la cantidad del adsorbente no afecta la remoción del metal, ya que se llegó al equilibrio de adsorción en la superficie del material. En el caso del plomo, se alcanzó el equilibrio en 250 mg de lodo rojo, con una remoción del 100%. En el estudio anterior, Unuabonah y colaboradores (2007), también obtuvieron un máximo de remoción del 100%. No obstante, llegaron a este resultado empleando 700 mg del adsorbente. Por otro lado, Solener y colaboradores (2008), obtuvieron el mismo comportamiento de remoción de plomo mostrado en la figura N° 13, utilizando

arcilla PMEAs como adsorbente y lograron una remoción máxima del 75% con 200 g del material. Evidentemente, los lodos rojos empleados en esta investigación, presentan un mayor desempeño de remoción de plomo en comparación a los otros adsorbentes reportados en la literatura. En cuanto al níquel, se obtuvo el equilibrio de adsorción en 350 mg del adsorbente, con un 35% de remoción. El hecho de que se mantenga el valor de remoción de  $\text{Ni}^{2+}$  a partir de una cierta cantidad de adsorbente, puede ser atribuido a dos razones: aumento en la longitud del camino difusional de los iones de  $\text{Ni}^{2+}$  a los sitios activos que presentan un tamaño adecuado para la adsorción del metal (Vieira y col., 2010) y la disminución del área específica del material, es decir, una menor capacidad de adsorción por unidad de masa, ya que al aumentar la cantidad de lodos rojos para un mismo volumen de solución, se aglomeran las partículas, reduciendo el número de sitios activos (Gupta y Bhattacharyya 2006). Este comportamiento se ha reportado por otros investigadores, los cuales obtuvieron los siguientes porcentajes de remoción de  $\text{Ni}^{2+}$ , empleando las siguientes cantidades de adsorbente: 100% con 400 mg de lodos rojos (Smiljanić y col., 2011) y 75% con 350 mg de Bentonita activada (Al-Shahrani, 2012). Los estudios anteriores señalan que el lodo rojo utilizado en la investigación, presenta un desempeño medio de remoción de níquel en comparación a los adsorbentes mencionados, y para aumentar esta remoción se requiere el empleo de una mayor cantidad de lodos rojos, lo cual es poco práctico para el estudio experimental.

#### **IV.2.3 Tiempo de contacto.**

Para ambos analitos, el tiempo de contacto se optimizó a una concentración inicial de metal de  $50 \text{ mg L}^{-1}$ . Con respecto al plomo, se prepararon 4 soluciones a 4 unidades de pH y cada una de ellas se puso en contacto con 250 mg de adsorbente a tiempos distintos que incluyen: 15, 30, 40 y 60 minutos, mientras que para el níquel, se prepararon 6 soluciones a 6,5 unidades de pH y se empleó una dosis de adsorbente de 350 mg. Las soluciones de níquel se pusieron en contacto con el material a los siguientes tiempos: 60, 90, 120, 150, 180 y 210 min. Se evaluaron tiempos de contacto mayores para el níquel, con el fin de mejorar el porcentaje de remoción del

mismo. En el caso del plomo, como ya se obtuvo un porcentaje de remoción del 100% en la optimización anterior, se buscó la remoción más alta en el menor tiempo de contacto posible. Seguidamente, se muestra el comportamiento del porcentaje de remoción en función del tiempo de contacto para el plomo y el níquel:

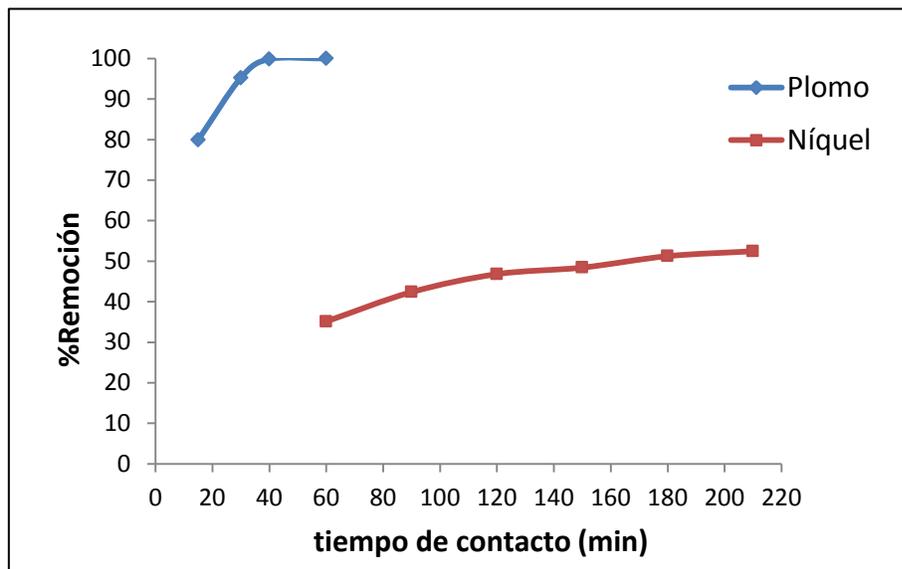


Figura N° 14. Porcentaje de remoción en función del tiempo de contacto para el plomo y el níquel.

Como se puede apreciar en la figura N° 14, el porcentaje de remoción se incrementa al aumentar el tiempo de contacto entre los iones metálicos y los lodos rojos. Ya que a medida que transcurre el tiempo de contacto entre el analito y el adsorbente, se tiene una mayor cobertura de la superficie del material por el metal, es decir, se ocupan más sitios de adsorción (Tiwari y col., 2006). Para el plomo, se alcanzó el equilibrio en 40 minutos, presentando una remoción del 100%. Tiwari y colaboradores (2006), presentaron la misma tendencia mostrada en la figura N° 14 para el  $Pb^{2+}$ , y lograron un 70% de remoción del metal en 90 minutos de contacto con sericita. Por otra parte, Chen y Wang (2007), También obtuvieron el mismo comportamiento mostrado en la figura N° 14 para el  $Pb^{2+}$ , y alcanzaron un 67% de remoción en el equilibrio a 8 horas de contacto con paligorskita. Evidentemente, los lodos rojos utilizados en la investigación, requieren de un menor tiempo de contacto con el plomo para lograr mayores porcentajes de remoción, en comparación a los lodos rojos de los estudios

mencionados. Esto confirma la afinidad de los lodos rojos por la captación de iones plomo. En cuanto al níquel, se obtuvo el equilibrio en 210 minutos (3 horas y media), correspondiente a un porcentaje de remoción del 52%. Smiljanić y colaboradores (2010), alcanzaron el 25% de remoción de  $\text{Ni}^{2+}$  en el equilibrio a 24 horas de contacto con lodos rojos. Tirtom y colaboradores (2012), lograron el 15% de remoción de níquel a 24 horas de contacto con arcilla ERQ. Al-Shahrani (2012), reportó un 70% de remoción de níquel con bentonita activada a un tiempo equilibrado de 40 minutos. Comparando los resultados obtenidos con los dos primeros estudios, se evidencia que el lodo rojo usado en los experimentos, presenta un mayor porcentaje de remoción de níquel en el equilibrio a un menor tiempo de contacto. Sin embargo, la bentonita activada alcanza una mayor adsorción en el equilibrio a un menor tiempo de equilibrio. En contraste con los adsorbentes estudiados por los autores, el lodo rojo empleado en el presente trabajo, es un buen material adsorbente de níquel.

#### **IV.2.4 Concentración inicial del analito.**

Se estudio el efecto de la concentración inicial del metal en la adsorción, tomando en cuenta los resultados obtenidos en las optimizaciones anteriores. En el caso del plomo, se prepararon 10 soluciones a las siguientes concentraciones: 50, 55, 60, 63, 65, 70, 80, 90, 100 y 150  $\text{mg L}^{-1}$ . En cuanto al níquel se prepararon 10 soluciones a concentraciones de: 10, 20, 30, 32, 35, 40, 45, 50, 100 y 150  $\text{mg L}^{-1}$ . Entre 50 y 70  $\text{mg L}^{-1}$  de plomo, se evaluaron más puntos de concentración ya que en este intervalo se alcanzó el equilibrio, de forma análoga ocurrió para el níquel entre 30 y 50  $\text{mg L}^{-1}$ .

En el siguiente gráfico se muestra la tendencia del porcentaje de remoción en función de la concentración inicial de plomo y níquel:

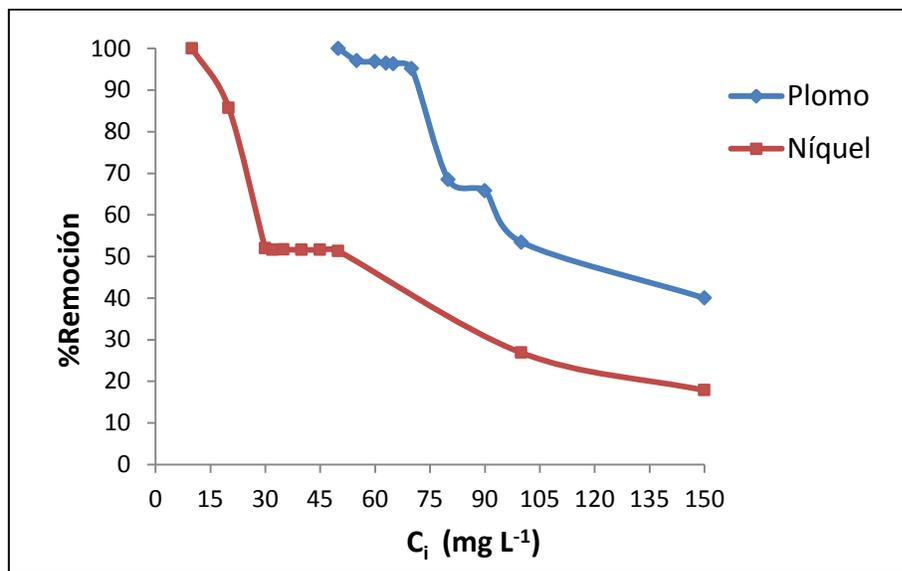


Figura N° 15. Porcentaje de remoción en función de la concentración inicial de plomo y níquel.

En ambos casos, el porcentaje de remoción disminuyó con el aumento de la concentración inicial del analito. Esto se debe a la disminución de los sitios activos en la superficie de los lodos rojos a medida que más iones metálicos son adsorbidos (Unuabonah y col., 2007), y lógicamente la cantidad de iones metálicos se incrementa con el aumento de la concentración del metal en solución. En la figura N° 15, se observa una meseta entre 55 y 70 mg L<sup>-1</sup> de plomo, con una remoción de 97%. Mientras que el níquel se encuentra en equilibrio entre 30 y 50 mg L<sup>-1</sup>, presentando un 51% remoción. En estos intervalos de concentración, ocurre un equilibrio de adsorción y desorción de los metales sobre el lodo rojo. Jiang y sus colaboradores (2010), reportaron la misma tendencia mostrada en la figura N° 15 para el plomo, y obtuvieron el equilibrio entre 50 y 75 mg L<sup>-1</sup> del metal, empleando caolinita natural como adsorbente, con una remoción del 78%. Por otro lado, Smiljanić y sus colaboradores (2011), presentaron el mismo comportamiento observado en la figura N° 15 para el níquel, y alcanzaron el equilibrio entre 0,5 y 58,0 mg L<sup>-1</sup> del elemento, usando lodos rojos como material adsorbente, con un porcentaje de remoción del 100%. En comparación a los adsorbentes mencionados, el lodo rojo empleado en esta investigación resulta eficiente para eliminar iones plomo del agua, ya que el material tiene la capacidad de remover todo el metal que se encuentra en la solución a

concentraciones de 1-70 mg L<sup>-1</sup>. Por otro lado, se puede evidenciar una mediana capacidad de remoción de níquel con los lodos rojos bajo las condiciones experimentales aquí estudiadas, comparando su desempeño con los lodos rojos estudiados por los autores, dado a que remueve el 50% del metal que se encuentra en el agua a concentraciones entre 30 y 50 mg L<sup>-1</sup>.

### IV.3 ESTUDIO DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.

Para ambos metales, los modelos de adsorción se construyeron a partir de las concentraciones en equilibrio mostradas en la figura N° 15. A continuación, se muestra la gráfica del q<sub>e</sub> experimental en función de la concentración en equilibrio para el plomo y el níquel. El cálculo de q<sub>e</sub> se muestra en la sección C de los apéndices.

#### IV.3.1 q<sub>e</sub> experimental.

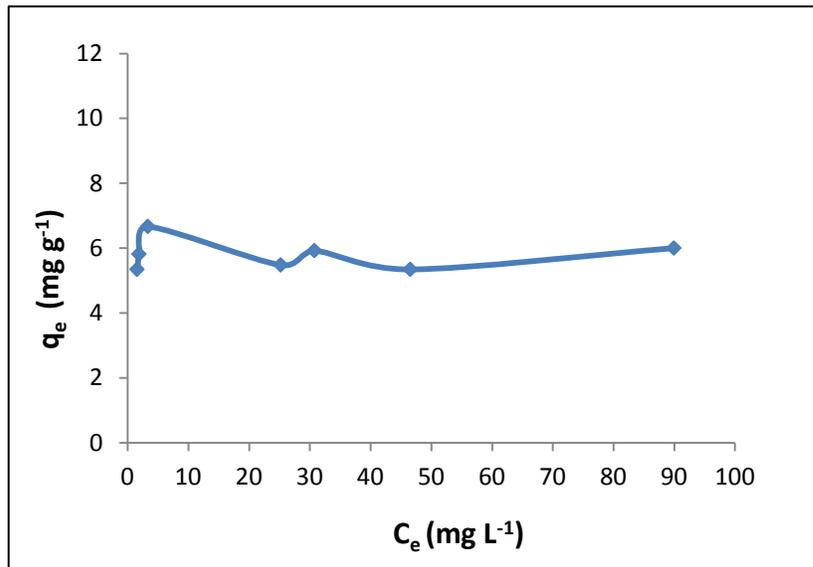


Figura N° 16. q<sub>e</sub> experimental en función de la concentración en equilibrio de plomo.

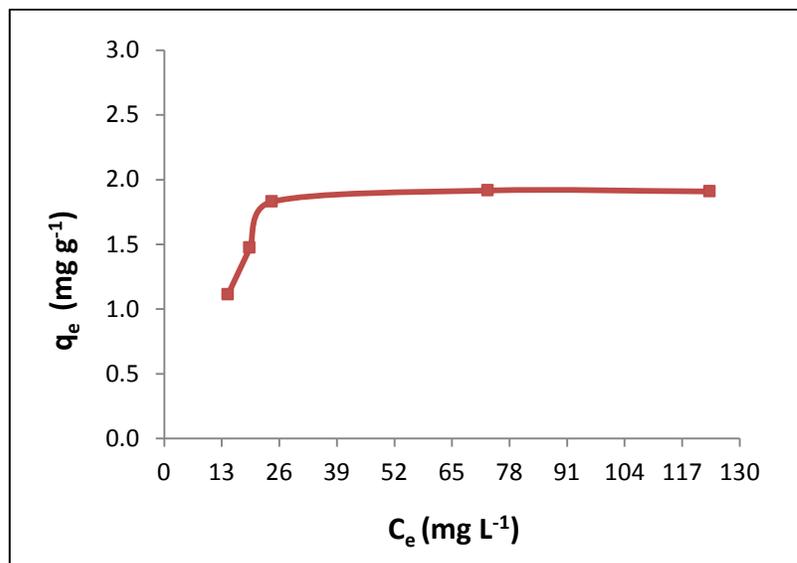


Figura N° 17.  $q_e$  experimental en función de la concentración en equilibrio de níquel.

Se puede observar que ambos metales presentan la misma tendencia que se muestra para la isoterma de Langmuir en la figura N° 2 (sección III.5 del marco teórico), la cual se caracteriza por el crecimiento progresivo de  $q_e$  a concentraciones bajas, hasta alcanzar rápidamente un plato en el cual  $q_e$  no varía con el aumento de  $C_e$ . Se obtuvo un  $q_e$  experimental máximo para el plomo y níquel de 6,66 y 1,92 mg g<sup>-1</sup> respectivamente. En la bibliografía consultada, se encontraron estudios de adsorción de plomo y níquel, que coinciden con el comportamiento mostrado en las gráficas 16 y 17. En la siguiente tabla se muestran algunos de ellos:

Tabla N° 5. Adsorbentes estudiados en la bibliografía y  $q_e$  obtenidos con el uso de los mismos.

Elemento	Tipo de adsorbente	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	Referencia
Plomo (Pb <sup>2+</sup> )	Sericita	5,00	Tiwari y col., 2006
	Caolinita TBA	3,18	Gupta y Bhattacharyya, 2005
	Caolinita modificada con poli (hidroxi zirconio)	4,38	
	Caolinita kga-1b	5,25	
Níquel (Ni <sup>2+</sup> )	Bentonita calcinada	2,30	Vieira y col., 2010
	Zeolita en lodos	2,60	Katsou y col., 2010
	Caolinita TBA	2,40	Gupta y col., 2006
	Montmorillonita K10	1,00	Carvalho y col., 2008

En vista de los resultados anteriores (tabla N° 5), se puede evidenciar que los lodos rojos de la investigación retienen una cantidad considerable de plomo por cada gramo del adsorbente. En otras investigaciones, se obtuvieron valores mayores de  $q_e$  experimental (Eloussaief y Benzina, 2010; Wang y col., 2009), sin embargo, se debe tomar en cuenta que a diferencia de los adsorbentes estudiados en la bibliografía, los lodos rojos de la investigación no recibieron tratamientos térmicos, ni de otros tipos, para aumentar su capacidad de adsorción. Por otro lado, los autores reportan valores bajos de  $q_e$  máximo para el níquel, siendo consistentes con el bajo  $q_e$  máximo de níquel obtenido (figura N° 17), lo cual demuestra que el lodo rojo aquí estudiado adsorbe una cantidad considerable del ion metálico y podría mejorarse su capacidad de adsorción mediante tratamientos.

#### IV.3.2 Isoterma de Langmuir.

En las siguientes gráficas, se muestra el ajuste de los valores experimentales por el modelo de adsorción de Langmuir para el plomo y níquel:

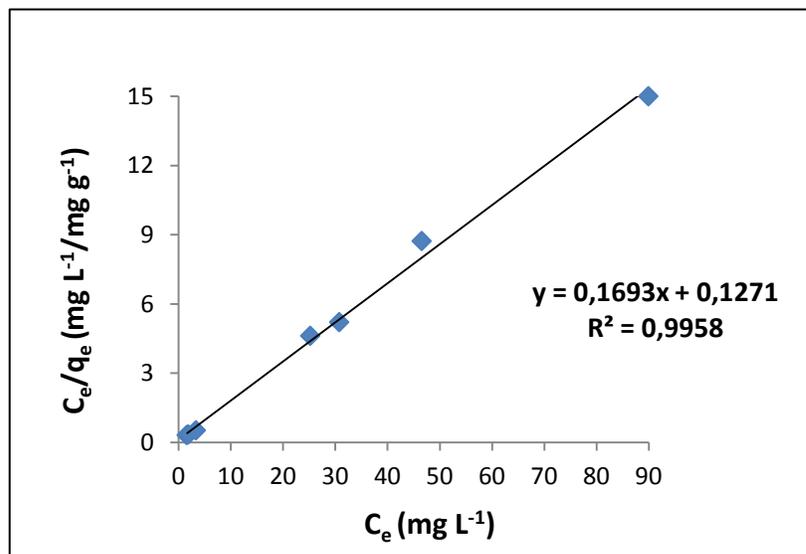


Figura N° 18.  $q_e/C_e$  en función de la  $C_e$  concentración en equilibrio de plomo.

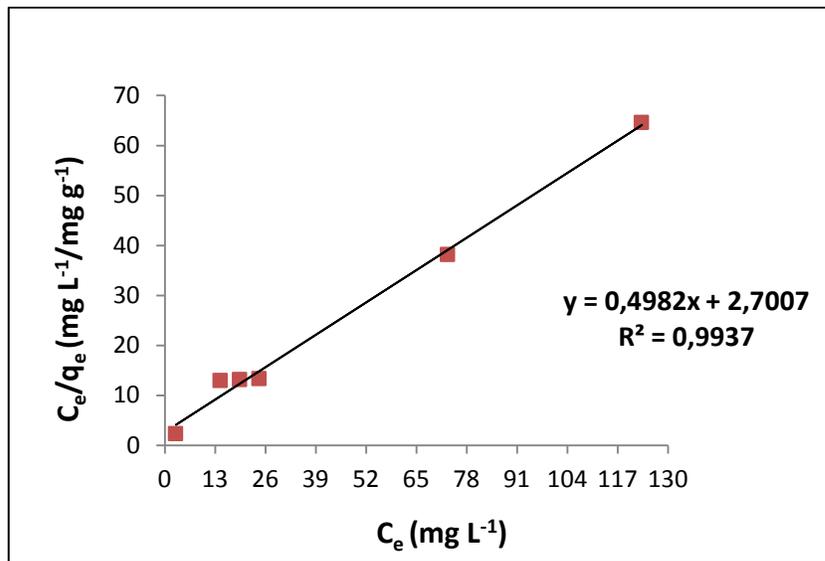


Figura N° 19.  $q_e/C_e$  en función de la concentración en equilibrio de níquel.

Efectivamente, los valores de adsorción de plomo y níquel se ajustan a la isoterma de Langmuir, comprobando así, el comportamiento obtenido en las gráficas de  $q_e$  vs  $C_e$ . En las figuras 18 y 19, se reportan coeficientes de determinación ( $R^2$ ) muy aproximados a la unidad. Por lo tanto, la interacción de ambos metales con el lodo rojo de la investigación, se encuentra bajo las premisas o hipótesis de la teoría de Langmuir, la cual presenta las siguientes características: se forma una sola capa de adsorción (monocapa), la adsorción ocurre en un número de sitios determinados que son idénticos, no ocurre interacción lateral, no se presenta el impedimento estérico de los iones adsorbidos, es homogénea:  $\Delta H$  y  $E_a$  constantes en todos los sitios de adsorción y las fuerzas electrostáticas disminuyen a medida que aumenta la distancia entre el adsorbato y el adsorbente (Vijayaraghavan y col., 2006, Kundu y Gupta, 2006). Estudios de remoción de plomo y níquel realizados por otros autores, también reportaron el ajuste de los valores experimentales por la isoterma de Langmuir, empleando los siguientes adsorbentes: óxido de polietileno (OPE) en membranas de nanofibras de quitosano (Aliabadi y col., 2013), mezcla de arcillas con impurezas de boro (Olgun y Atar., 2012) y aserrín meranti (Rafatullah y col., 2009). En la siguiente tabla, se muestran los resultados correspondientes a los parámetros obtenidos por la

isoterma de Langmuir para el plomo y níquel. El cálculo de los mismos se muestra en la sección E de los apéndices.

Tabla N° 6. Parámetros obtenidos por la isoterma de Langmuir para el plomo y níquel.

Adsorbato	$Q_0$ (mg g <sup>-1</sup> )	b (L mg <sup>-1</sup> )
Plomo	5,92	1,33
Níquel	2,01	0,18

En ambos casos, se evidencia la similitud entre el  $q_e$  máximo obtenido experimentalmente ( $q_e$  máx Pb<sup>2+</sup>: 6,66 mg g<sup>-1</sup>;  $q_e$  máx Ni<sup>2+</sup>: 1,92 mg g<sup>-1</sup>) y los valores de capacidad de cobertura máxima en la monocapa ( $Q_0$ ) reportados en la tabla N° 6, por lo tanto, se cumple con la teoría, la cual establece que debe coincidir el  $q$  teórico con el experimental (Belter y col., 1988). Estudios de adsorción de plomo, reportaron los siguientes valores de  $Q_0$ , mediante el uso de los siguientes adsorbentes:

Tabla N° 7. Adsorbentes estudiados en la bibliografía y  $Q_0$  obtenidos con el uso de los mismos.

Elemento	Tipo de adsorbente	$Q_0$ (mg g <sup>-1</sup> )	Referencia
Plomo (Pb <sup>2+</sup> )	Sericita	4,69	Tiwari y col., 2006
	Caolinita TBA	5,44	Gupta y Bhattacharyya, 2005
	Caolinita modificada con poli (hidroxi zirconio)	9,01	
	perlita	8,91	Irani y col., 2011
Níquel (Ni <sup>2+</sup> )	Bentonita calcinada	2,87	Vieira y col., 2010
	Zeolita en lodos	3,35	Katsou y col., 2010
	Caolinita TBA	2,75	Gupta y col., 2006
	Montmorillonita K10	2,07	Carvalho y col., 2008

Comparando los resultados de la tabla N° 7 con los mostrados en la tabla N° 6, se demuestra que los lodos rojos de la investigación, son eficientes en la adsorción de iones plomo y níquel, ya que en ambos casos, los materiales presentan un valor de  $Q_0$  en el mismo orden de magnitud de los valores de  $Q_0$  reportados por los autores.

A continuación, se muestra el comportamiento del factor de separación  $R_L$  en función a la concentración inicial de plomo y níquel en solución.

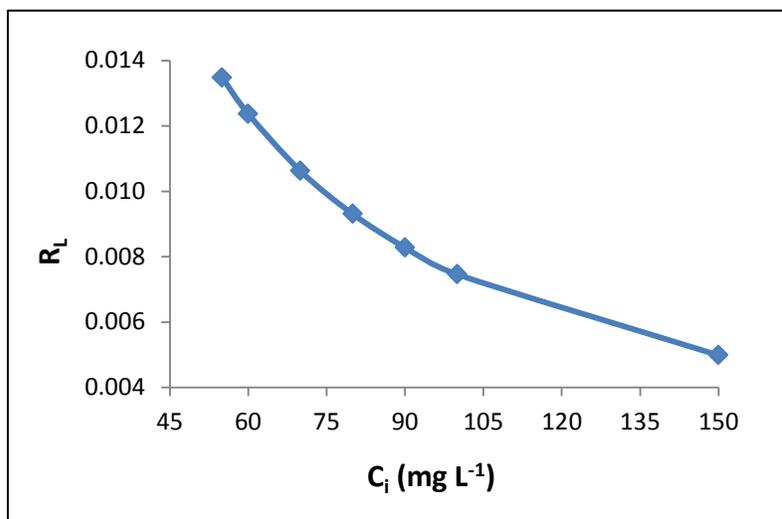


Figura N° 20.  $R_L$  en función de la concentración inicial de plomo.

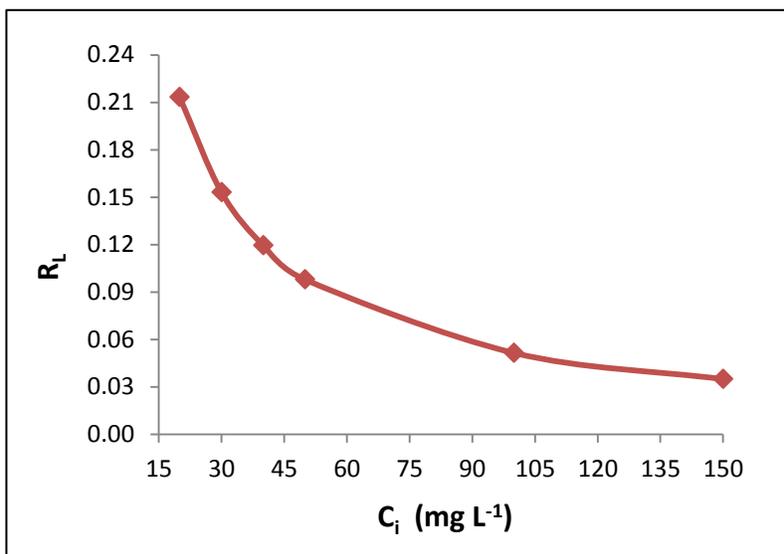


Figura N° 21.  $R_L$  en función de la concentración inicial de níquel.

En figuras 20 y 21, se observa un rango de  $R_L$  de 0,005-0,014 y 0,03-0,21 para el plomo y el níquel respectivamente. Además, se aprecia para ambos metales que el  $R_L$  se aproxima a cero con el aumento de la concentración inicial del analito. Los valores

obtenidos indican que los lodos rojos de la investigación, son materiales adsorbentes adecuados para la remoción de plomo y níquel en aguas naturales y residuales, ya que el modelo de Langmuir establece que la naturaleza de la adsorción es favorable cuando el factor de separación  $R_L$  se encuentra entre 0 y 1 (Webber y Chakkravorti, 1974).

#### IV.3.3 Isoterma de Freundlich.

A continuación, se muestra el ajuste de los valores experimentales por el modelo de adsorción de Freundlich para el plomo y níquel:

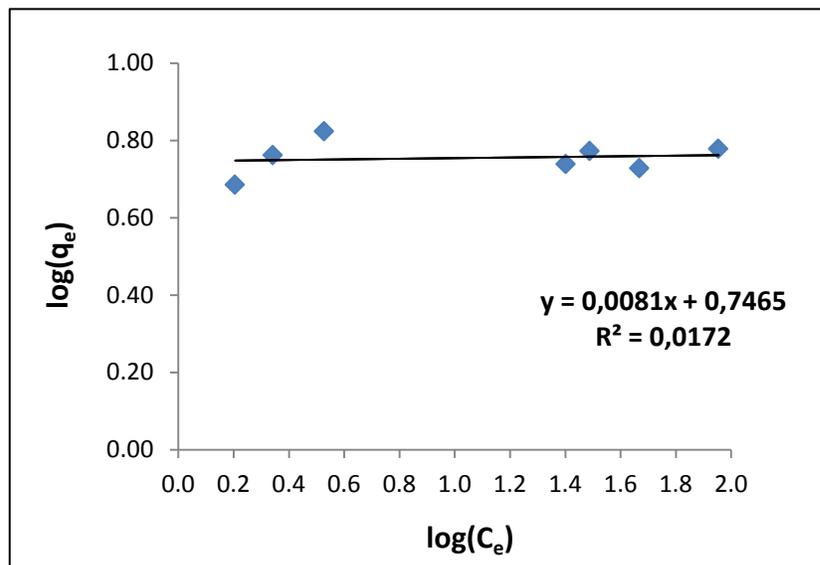


Figura N° 22.  $\log(q_e)$  vs  $\log(C_e)$  para el plomo.

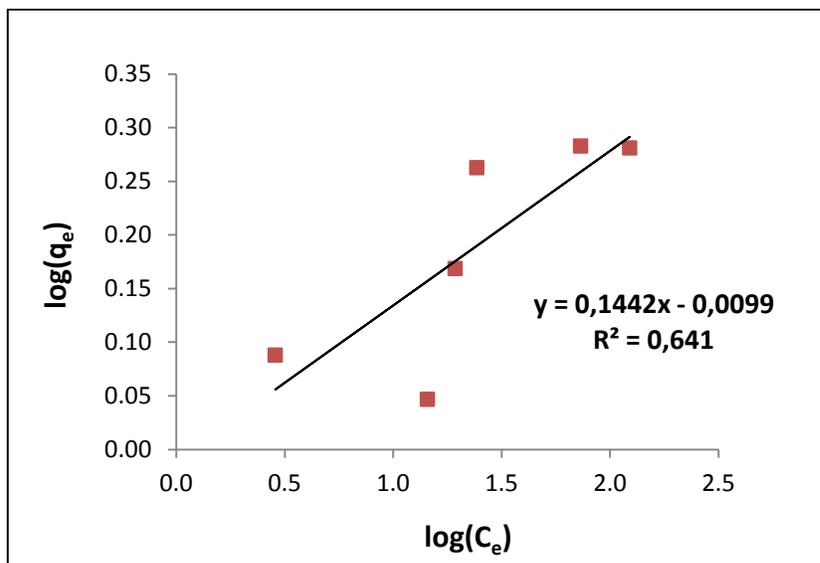


Figura N° 23.  $\log(q_e)$  vs  $\log(C_e)$  para el níquel.

En las gráficas  $\log(q_e)$  vs  $\log(C_e)$ , se puede visualizar un alto grado de dispersión de los valores de adsorción, lo que indica que en ambos casos no se obtuvo el ajuste lineal de los datos por el modelo de Freundlich. Prueba de ello, son los bajos coeficientes de determinación reportados en las figuras 22 y 23. En la revisión bibliográfica realizada, se encontraron estudios de remoción de plomo y níquel, en los cuales tampoco se obtuvo el ajuste de los datos por el modelo de Freundlich. Algunos de estos estudios son: remoción de plomo con arcillas de Tabuk, Baha y Khaiber (Al-Jlil y Alsewailem, 2009), remoción de plomo con sericita (Tiwari y col., 2006), adsorción de níquel y plomo con mezcla de arcillas que contienen impurezas de boro (Olgun y Atar, 2012) y adsorción de níquel con arcillas modificadas con sililado (Carvalho y col., 2008).

#### IV.3.4 Isoterma de Dubinin-Radushkevich.

Posteriormente, se muestra el ajuste de los valores experimentales por el modelo de adsorción de Dubinin-Radushkevich para el plomo y níquel. El cálculo del potencial de Polanyi ( $\epsilon$ ) se muestra en la sección D de los apéndices.

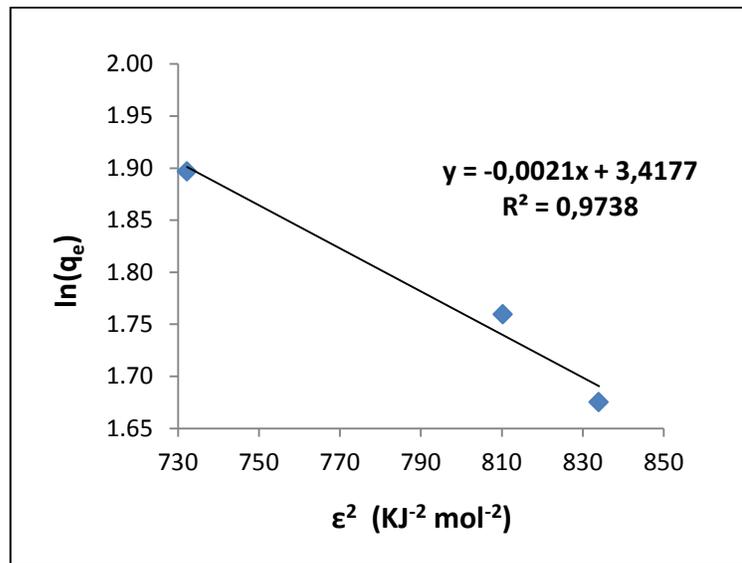


Figura N° 24.  $\ln(q_e)$  en función del potencial de Polanyi para el plomo.

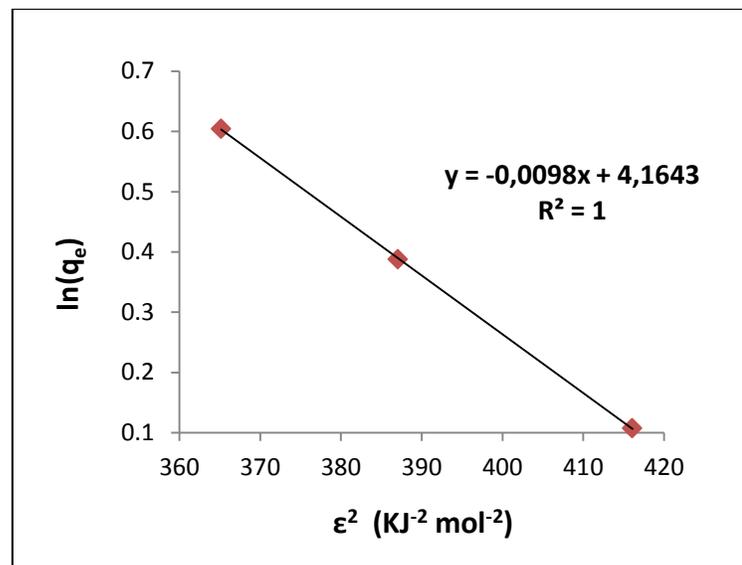


Figura N° 25.  $\ln(q_e)$  en función del potencial de Polanyi para el níquel.

Se evaluó el modelo de adsorción de Dubinin-Radushkevich en todo el rango de concentraciones mostrado en las gráficas de  $q_e$  vs  $C_e$  (figuras 16 y 17), y se obtuvo el ajuste de los valores experimentales de ambos metales en el intervalo donde se observa el crecimiento de  $q_e$  experimental a concentraciones bajas. La isoterma no se ajustó en el rango de concentraciones donde se alcanza el equilibrio, es decir, donde

$q_e$  se mantiene constante. David Rubinos (2007), realizó estudios de adsorción de arsénico (V) empleando lodos rojos y también reportó una desviación de la linealidad de la gráfica  $\ln(q_e)$  vs  $\varepsilon^2$  a altas concentraciones. El autor explica que en la etapa inicial correspondiente a valores bajos de  $q_e$  y  $C_e$ , existe una gran cantidad de sitios superficiales fácilmente accesibles, pero progresivamente se alcanza una meseta, indicando que el adsorbente alcanza la saturación y a partir de este punto se pierde la linealidad del modelo de Dubinin-Radushkevich. A la vista de los valores de  $R^2$  obtenidos para el plomo y níquel, se cumple con la suposición establecida por D-R, referente a un mecanismo de adsorción caracterizado por una distribución gaussiana de la energía sobre una superficie heterogénea (Dabrowski, 2001). A continuación, se reportan los parámetros obtenidos por la isoterma de Dubinin-Radushkevich para el plomo y el níquel. La determinación de los mismos se muestra en la sección F de los apéndices.

Tabla N° 8. Parámetros obtenidos por la isoterma de Dubinin-Radushkevich para el plomo y el níquel.

Adsorbato	$q_s$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_{ad}$ (mol <sup>2</sup> KJ <sup>-2</sup> )	E (KJ mol <sup>-1</sup> )
Plomo	30,51	0,002	15,43
Níquel	64,33	0,010	7,14

La energía libre media E obtenida para el plomo, indica un proceso de quimisorción del ión metálico en la superficie del material, debido a que la magnitud del valor energético se encuentra entre 8 y 16 KJ mol<sup>-1</sup> (Saeed y col., 2003), mientras que el valor de E reportado para el níquel, evidencia una retención física del metal en el adsorbente, ya que la fisisorción se lleva a cabo a energías libres medias menores a 8 KJ mol<sup>-1</sup> (Saeed y col., 2003). Los radios iónicos del plomo y el níquel concuerdan con el tipo de retención obtenida en ambos casos, ya que el plomo presenta un radio iónico superior al del níquel (Pb<sup>2+</sup>: 1,20 Å y Ni<sup>2+</sup>: 0,78 Å), lo que sugiere que los iones de níquel fueron lo suficientemente pequeños y presentaron un tamaño

adecuado para acceder a los sitios activos ubicados en los intersticios del material, fijándose a este mediante fuerzas electrostáticas del tipo Vander Waals (Gezici y col., 2005; Yadla y col., 2012), mientras que el tamaño de los iones de plomo, impidió el desplazamiento de los mismos a estos sitios de adsorción. Esto puede explicar la preferencia de los iones  $Pb^{2+}$  por formar enlaces químicos con los compuestos reactivos de la superficie de los lodos rojos. La adsorción química del plomo puede llevarse a cabo a través de un mecanismo de intercambio de los iones  $Pb^{2+}$  con los protones ( $H^+$ ) que desprenden los compuestos superficiales de los lodos rojos (Irani y col., 2011, Gunay y col., 2007, Wang y col., 2009). Estudios de adsorción de plomo y níquel realizados por otros autores, obtuvieron los siguientes valores de  $q_s$ , a partir del uso de los siguientes adsorbentes:

Tabla N° 9. Adsorbentes estudiados en la bibliografía y  $q_s$  obtenidos con el uso de los mismos.

Elemento	Tipo de adsorbente	$q_s$ (mg g <sup>-1</sup> )	Referencia
Plomo ( $Pb^{2+}$ )	Arcilla Celtek	10,98	Sari y col., 2007
	Perlita	8,29	Irani y col., 2011
	Dolomita	18,23	
	Diatomita	21,26	
	Aserrín Meranti	0,41	Rafatullah y col., 2009
Níquel ( $Ni^{2+}$ )	Vermiculita	8,12	Katsou y col., 2010
	Bentonita	4,58	
	Zeolita	0,29	
	Aserrín Meranti	0,44	Rafatullah y col., 2009

Comparando los resultados reportados en la bibliografía con los parámetros obtenidos por el modelo de D-R (tabla N° 8), se puede evidenciar que los lodos rojos usados en los experimentos, son excelentes adsorbentes de iones plomo y níquel en los intervalos de concentración donde se ajusta linealmente dicho modelo.

#### IV.4 ANÁLISIS DE AGUAS RESIDUALES.

En la siguiente tabla, se muestran los valores de absorbancia de  $Pb^{2+}$  y  $Ni^{2+}$ , medidos directamente de las aguas residuales.

Tabla N° 10. Determinación de  $Pb^{2+}$  y  $Ni^{2+}$  en las aguas residuales.

Elemento	Muestra	Absorbancia			Abs <sub>(prom)</sub>
Plomo	M1	0,001	0,001	0,002	0,001
	M2	0,003	0,004	0,004	0,004
	M3	0,002	0,003	0,003	0,003
	M4	0,001	0,002	0,001	0,001
Níquel	M1	0,000	0,000	0,001	0,000
	M2	0,000	0,001	0,000	0,000
	M3	0,000	0,001	0,001	0,001
	M4	0,001	0,001	0,001	0,001

Como se puede observar en la tabla N° 10, las muestras no dieron señales dentro de las curvas de calibración de  $Pb^{2+}$  y  $Ni^{2+}$ . En vista de ello, se procedió a realizar estudios de recuperación (sección II.6.3 del marco teórico). En las siguientes tablas, se muestra el porcentaje de recuperación de  $Pb^{2+}$  y  $Ni^{2+}$  en las muestras de aguas residuales enriquecidas con 50 mg L<sup>-1</sup> del elemento, luego de la adsorción con lodo rojo bajo las condiciones óptimas para cada metal.

Tabla N° 11. Porcentaje de recuperación de  $Pb^{2+}$  en las aguas residuales y en agua desionizada (DI).

Muestra	Ci (mg L <sup>-1</sup> )	Ce (mg L <sup>-1</sup> )	%Remoción	%Recup.
M1	50	1,934	96,132	101,044
M2	50	1,768	96,464	101,398
M3	50	1,326	97,348	102,323
M4	50	2,072	95,856	100,755
DI	50	2,431	95,138	100,000
Promedio del % Recup.				101,380

Tabla N° 12. Porcentaje de recuperación de Ni<sup>2+</sup> en las aguas residuales y en agua desionizada (DI).

Muestra	Ci (mg L <sup>-1</sup> )	Ce (mg L <sup>-1</sup> )	%Remoción	%Recup.
M1	50	23,875	52,250	95,960
M2	50	21,058	57,884	100,631
M3	50	23,280	53,440	97,796
M4	50	22,375	55,250	101,470
DI	50	22,775	54,450	100,000
Promedio del % Recup.				98,964

Las muestras de aguas residuales enriquecidas con los iones metálicos, presentaron un porcentaje de remoción experimental cercano al porcentaje de remoción teórico, el cual corresponde a los iones metálicos concentrados en agua DI, obteniendo así, un porcentaje de recuperación cercano al 100% para todos los casos, como se puede apreciar en las tablas 11 y 12. La exactitud de los resultados obtenidos permite validar la metodología analítica empleada en la investigación.

#### IV.5 LÍMITES DE DETECCIÓN.

Tabla N° 13. Límites de detección del EAA, expresado en términos de concentración para el plomo y níquel.

Elemento	LD (mg L <sup>-1</sup> )
Plomo	0,125
Níquel	0,097

El equipo de absorción atómica empleado en la investigación, presentó límites de detección de plomo y níquel, cercanos a la señal del blanco, como se muestra en la tabla N° 13, lo que aseguró la medición de la absorbancia en las curvas de calibración, optimizaciones y muestras reales de ambos metales. El cálculo de este parámetro se muestra en la sección G de los apéndices.

#### IV.6 PRECISIÓN.

En el caso del plomo, la precisión se evaluó mediante la preparación de 2 soluciones del elemento a  $80 \text{ mg L}^{-1}$ , bajo las condiciones óptimas y se midió por triplicado la absorbancia de cada una de ellas después de la adsorción. Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

Tabla N° 14. Desviación estándar relativa (%RSD) y promedio de los valores de desviación estándar relativa ( $X_{\text{RSD}}$ ) de la absorbancia de cada una de las soluciones de plomo.

Soluciones de $\text{Pb}^{2+}$	Absorbancia			Media	Desviación estándar	%RSD
	1	2	3			
A	0,059	0,060	0,059	0,059	0,001	0,970
B	0,059	0,058	0,060	0,059	0,001	1,690
$X_{\text{RSD}}$						1,330

En cuanto al níquel, se prepararon 2 soluciones a  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , bajo las condiciones óptimas y también se midió por triplicado la absorbancia de cada una de ellas después de la adsorción. Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

Tabla N° 15. Desviación estándar relativa (%RSD) y promedio de los valores de desviación estándar relativa ( $X_{\text{RSD}}$ ) de la absorbancia de cada una de las soluciones de níquel.

Soluciones de $\text{Ni}^{2+}$	Absorbancia			Media	Desviación estándar	%RSD
	1	2	3			
A	0,042	0,041	0,041	0,041	0,001	1,397
B	0,042	0,043	0,042	0,042	0,001	1,364
$X_{\text{RSD}}$						1,381

El  $X_{\text{RSD}}$  obtenido para el plomo y el níquel, coincide con lo encontrado en la teoría, la cual establece que en condiciones habituales, la desviación relativa del análisis de absorción de llama es del 1-2% (Skoog y col., 2005). Esto indica la reproducibilidad de la metodología analítica empleada en la investigación.

## CAPÍTULO V

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### V.1 CONCLUSIONES

- Mediante el análisis de DRX se determinó que la constitución mineralógica de los lodos rojos aquí empleados es la siguiente: hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), gibbsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), bohemita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) y anatasa ( $\text{TiO}_2$ ).
- Los análisis de MEB permitieron determinar que el material presenta una morfología heterogénea principalmente en el particulado más fino, mientras que el particulado más grueso exhibe homogeneidad.
- Mediante el análisis elemental concordante con el análisis de EDX, se determinó que los lodos rojos estudiados están constituidos químicamente por altas cantidades de oxígeno, hierro, aluminio y silicio, que son elementos característicos de las arcillas.
- El análisis de FTIR permitió determinar que no ocurren cambios en los grupos funcionales O-H, Si-O y Al-O, cuando los lodos rojos son neutralizados con ácido nítrico.
- Se obtuvo un pH óptimo de remoción para el plomo y el níquel de 4,0 y 6,5 unidades de pH respectivamente.
- El pH óptimo obtenido para el plomo, es favorable para los estudios de remoción en aguas residuales ya que las mismas presentan valores de pH ácido. Por lo tanto, no es necesario el uso adicional de alguna base para modificar el pH de la solución.
- Se alcanzó el equilibrio de adsorción empleando 250 y 350 mg de lodos rojos para la remoción de plomo y níquel respectivamente.
- Se logró una remoción total de plomo en 40 minutos de contacto con el adsorbente, mientras que para el níquel, se alcanzó el equilibrio de adsorción en 3 horas y media, correspondiente a una remoción máxima del 52%.

- Los lodos rojos estudiados, son eficientes en la adsorción de iones plomo en aguas naturales y residuales, ya que se requiere poca cantidad del material y un corto tiempo de contacto para llevar a cabo la remoción total del metal.
- Los adsorbentes estudiados, presentan un desempeño medio en la remoción de iones níquel en aguas naturales y residuales, ya que se emplea una pequeña cantidad del adsorbente y un tiempo de contacto relativamente corto para eliminar el 50% del metal en solución.
- La gráfica del porcentaje de remoción en función de la concentración inicial de plomo, presentó una meseta en el intervalo de concentraciones iniciales de 55-70 mg L<sup>-1</sup>, con una remoción del 97%. Para el caso del níquel, se obtuvo una meseta entre 30 y 50 mg L<sup>-1</sup>, presentando un 51% remoción.
- Se determinó un q<sub>e</sub> experimental máximo para el plomo y el níquel de 6,66 y 1,92 mg g<sup>-1</sup> respectivamente.
- En ambos metales, los valores experimentales de adsorción se ajustaron al modelo de Langmuir, presentando coeficientes de determinación de 0,9958 y 0,9937 para el plomo y el níquel respectivamente.
- El factor de separación R<sub>L</sub> en ambos casos, se encuentra entre 0 y 1, lo que indica que la naturaleza de la adsorción es favorable.
- Los datos de adsorción del plomo y el níquel se ajustaron a la isoterma de Dubinin-Radushkevich en el intervalo donde q<sub>e</sub> aumenta con el incremento de C<sub>e</sub>, el modelo presentó un R<sup>2</sup> de 0,9738 para el plomo y 1 para el níquel.
- Se obtuvo una energía libre media (E) para el plomo y el níquel de 15,43 y 7,14 kJ mol<sup>-1</sup>, lo que indica un proceso de quimisorción por intercambio iónico y fisorción por fuerzas electrostáticas para el Pb<sup>2+</sup> y Ni<sup>2+</sup> sobre los lodos rojos respectivamente.
- Los resultados obtenidos demostraron que los lodos rojos generados en CVG-Bauxilum, pueden ser considerados como materiales adsorbentes en la remoción de plomo y níquel de aguas naturales y residuales.

## V.2 RECOMENDACIONES

- Se pueden realizar simulaciones por computación del modelo de transporte para describir la adsorción de los iones metálicos en los lodos rojos (Tejeda y col., 2002), de manera tal que se puedan predecir los mecanismos de adsorción.
- Se puede llevar a cabo un estudio de desorción, para evaluar si el material puede ser reutilizado en el proceso de adsorción.
- Se pueden realizar mediciones a las matrices estudiadas después del proceso de adsorción, para evaluar el posible intercambio de los iones presentes en el lodo rojo y los iones de  $Pb^{2+}$ .

## BIBLIOGRAFÍA

- Adamson, A.W. y Gast, A.P. (1997). *Physical Chemistry of Surfaces*. New York: sixth ed., Wiley-Interscience.
- Aliabadi, M., Irani, M., Ismaeili, J., Piri, H. y Parnian, M. (2013). Electrospun nanofiber membrane of PEO/Chitosan for the adsorption of nickel, cadmium, lead and copper ions from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 220, 237-243.
- Al-Jlil, S. y Alsewailem, F. (2009). Saudi Arabian clays for lead removal in wastewater. *Applied Clay Science*, 42, 671–674.
- Al-Shahrani, S.S. (2012). Treatment of wastewater contaminated with nickel using khulays activated bentonite. *IJET/IJENS*, 12, 14-18.
- Altundogan, H., Altundogan, S., Tumen, F. y Bildik, M. (2002). Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud. *Waste Management*, 22, 357-363.
- Avella, S. (2011). *Evaluación de la adsorción de iones de níquel de soluciones acuosas usando arcilla bentonítica peletizada*. Trabajo especial de grado. Universidad industrial de Santander, Bucaramanga.
- Ávila, H., Gutiérrez, E., Ledo, H., Araujo, M. y Sánquiz, M. (2010). Distribución de los metales pesados en los sedimentos superficiales del lago de Maracaibo (Venezuela). *Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería Universidad del Zulia*, 33, 122-129.
- Babel, S. y Kurniawan, T. (2002). Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 97, 219-243.
- Belter, P. A., Cussler, E. L. y Hu, W. (1988). *Bioseparations: Downstream processing for biotechnology*. U. S.A.:Wiley Interscience.
- Bhatnagar, A., Vilar, V., Botelho, C., y Boaventura, R. (2011). A review of the use of red mud as adsorbent for the removal of toxic pollutants from water and wastewater. *Environmental Technology*, 32, 231-249.

- Bifano, C. y Mogollón, J.L. (2000). Tracking the metal distribution in the tropical Valencia Lake catchment: soils, river and lake. *Environmental Geochemistry and Health*, 22, 131-153.
- Brusadin, N. (2012). *Adsorción en interfase sólido-líquido*. Provincia de Mendoza (Argentina): Universidad nacional de Cuyo.
- Bulut, E., Ozacar, M. y Sengil, I.A. (2008). Adsorption of malachite green onto bentonite: equilibrium and kinetic studies and process design. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 115, 234–246.
- Carvalho, W., Vignado, C. y Fontana, J. (2008). Ni(II) removal from aqueous effluents by silylated clays. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 1240–1247.
- Castaldi, P., Silvetti, M., Enzo, S. y Melisa, P. (2010). Study of sorption processes and FT-IR analysis of arsenate sorbed onto red muds (a bauxite ore processing waste). *Journal of Hazardous Materials*, 175, 172–178.
- Centro Nacional de Tecnología Química. (2012). Obtenida el 10 de Enero del 2013, <http://www.cienciaguayana.com/2012/01/fonacit-destina-recursos-para.html>
- Chen, H. y Wang, A. (2007). Kinetic and isothermal studies of lead ion adsorption onto palygorskite clay. *Journal of Colloid and Interface Science*, 307, 309–316.
- Contreras, T. (2009). *Adsorción*. Ciudad de México: Tecnológico de estudios superiores de ECATEPEC.
- Correia, A. y Martín, M. (2004). Potencial impacto ambiental de la disposición final de baterías usadas de teléfonos celulares en vertederos municipales. *Revista ingeniería UC*, 11, 41-51.
- Dabrowski, A. (2001). Adsorption—from theory to practice. *J. Adv. Colloid Interface Sci.*, 93, 135–224.
- Decreto N° 883. (1995). Normas para la clasificación y el control de la calidad de los cuerpos de agua y vertidos o efluentes líquidos. *Gaceta Oficial N° 5.021*.

- Díaz, I., Larqué, M., Alcantár, G., Vázquez, A., González, F. y Carrillo, R. (1999). Acumulaciones tóxicas de níquel en el crecimiento y la nutrición del trigo. *Terra Latinoamerica*, 19, 199-209.
- Djomgoue, P., Siewe, M., Djoufac, E., Kenfack, P. y Njopwouo, D. (2012). Surface modification of Cameroonian magnetite rich clay with Eriochrome Black T. Application for adsorption of nickel in aqueous solution. *Applied Surface Science*, 258, 7470– 7479.
- Eloussaief, M. y Benzina, M. (2010). Efficiency of natural and acid-activated clays in the removal of Pb(II) from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 178, 753–757.
- Foo, K.Y. y Hameed, B.H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156, 2–10.
- Fu, F. y Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92, 407-418.
- Galarraga, R. (2002). CVG-Bauxilum Red Mud Neutralization. *The Minerals, Metals & Materials Society*.
- Gallegos, V., Vega, M. y Noriega, P. (2012). Espectroscopía de absorción atómica con llama y su aplicación para la determinación de plomo y control de productos cosméticos. *LA GRANJA, Revista de ciencias de la vida*, 15, 18-25.
- Gezici, O., Kara, H., Ersoz, M. y Abali, Y. (2012). The sorption behavior of a nickel-insolubilized humic acid system in a column arrangement. *Journal of Colloid and interface science*, 292, 381-391.
- Gok, A., Omastova, M. y Proken, J. (2007). Synthesis and characterization of red mud/polyaniline composites: Electrical properties and thermal stability. *European Polymer Journal*, 43, 2471–2480.
- Guevara, J. y Pueyo, V. (1995). *Toxicología médica: clínica y laboral*. Interamericana: McGraw Hill.

- Gunay, A., Arslankaya, E. y Tosun, I. (2007). Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 146, 362–371.
- Gupta, S. y Bhattacharyya, K. (2005). Interaction of metal ions with clays: I. A case study with Pb(II). *Applied Clay Science*, 30, 199– 208.
- Gupta, S. y Bhattacharyya, K. (2006). Adsorption of Ni(II) on clays. *Journal of Colloid and Interface Science*, 295, 21–32.
- Gupta, V. y Sharma, S. (2002). Removal of Cadmium and Zinc from Aqueous Solutions Using Red Mud. *Environmental Science Technology*, 36, 3612-3617.
- Gupta, V., Gupta, M. y Sharma, S. (2001). Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud-an aluminium industry waste. *Waste Residual*, 35, 1125-1134.
- Haghsersht, F. y Lu, G. (1998). Adsorption characteristics of phenolic compounds onto coal-reject-derived adsorbents. *Energy Fuels*, 12, 1100–1107.
- He, J., Jie, Y., Zhang, J., Yu, Y. y Zhang, G. (2013). Synthesis and characterization of red mud and rice husk ash-based geopolymer composites. *Cement & Concrete*, 37, 108–118.
- Hobson, J.P. (1969). Physical adsorption isotherms extending from ultrahigh vacuum to vapor pressure. *J. Phys. Chem*, 73, 2720 – 2727.
- Irani, M., Amjadi, M. y Mousavian, M. (2011). Comparative study of lead sorption onto natural perlite, dolomite and diatomite. *Chemical Engineering Journal*, 178, 317– 323.
- Jankovic, B., Smiciklas, I., Stajic-Trosic, J. y Antonovic, D. (2013). Thermal characterization and kinetic analysis of non-isothermal decomposition process of Bauxite red mud. Estimation of density distribution function of the apparent activation energy. *International Journal of Mineral Processing*, 123, 46–59.

- Jiang, M., Jin, X., Lu, X. y Chen, Z. (2010). Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay. *Desalination*, 252, 33–39.
- Katsou, E., Malamis, S., Haralambous, K. y Loizidou, M. (2010). Use of ultrafiltration membranes and aluminosilicate minerals for nickel removal from industrial wastewater. *Journal of Membrane Science*, 360, 234–249.
- Kumar, K.V. y Sivanesan, S. (2007). Sorption isotherm for safranin onto rice husk: comparison of linear and non-linear methods. *Dyes Pigments*, 72, 130–133.
- Kundu, S. y Gupta, A.K. (2006). Arsenic adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC): regression analysis of equilibrium data with several isotherm models and their optimization. *Chem. Eng. J*, 122, 93–106.
- Langmuir, I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *J. Am. Chem. Soc*, 38, 2221–2295.
- Li, L. (2011). *Preparation and Performance of Bayer Progress Red Mud Dry Mixed Masonry Mortar*. Chongqing University: Chongqing, China.
- Liu, D. y Wu, C. (2012). Stockpiling and Comprehensive Utilization of Red Mud. *Materials*, 5, 1232-1246.
- Márquez, A., García, O., Senior, W., Martínez, G., González, A. y Fermín I. (2012). Metales Pesados en Sedimentos superficiales del Río Orinoco, Venezuela. *Boletín del instituto Oceanográfico*, 51, 3-18.
- McNair, H. y Miller, J. (1998). *Basic Gas Chromatography*. Canada: John Wiley & Sons, Inc.
- Mishra, A. y Tripathi, V. (2008). Utilization of fly ash in adsorption of heavy metals from wastewater. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 90, 1091-1097.
- Mobassherpour, I., Soulati, M., Kazenzadeh, A. y Zakery, M. (2007). Synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite by using precipitation method. *Journal of Alloys and Compounds*, 430, 330-333.

Montes, G. La amenaza de los Lodos Rojos. Obtenida el 29 de enero del 2013, de [https://docs.google.com/viewer?a=v&q=cache:axNpZk3hxEYJ:xa.yimg.com/kq/groups/14401250/332087450/name/la+Gustavo+montes+cecv&hl=es&gl=ve&pid=bl&srcid=ADGEESgrD6AUwwaQ68J5HHKEff1ZtNJGxDV87X7UH\\_gEVOJm8qpnA37OcF3WJXQXBCbGqnGaBmPic\\_KRPm9bPMzuwZgQjhqXwQ6omoORI6grrgckYr mPYO79aCfsLW3t1Ym7tcl0Am4&sig=AHIEtbSn2ZuCPH0EPqNaDk7frKIXxj1Nw](https://docs.google.com/viewer?a=v&q=cache:axNpZk3hxEYJ:xa.yimg.com/kq/groups/14401250/332087450/name/la+Gustavo+montes+cecv&hl=es&gl=ve&pid=bl&srcid=ADGEESgrD6AUwwaQ68J5HHKEff1ZtNJGxDV87X7UH_gEVOJm8qpnA37OcF3WJXQXBCbGqnGaBmPic_KRPm9bPMzuwZgQjhqXwQ6omoORI6grrgckYr mPYO79aCfsLW3t1Ym7tcl0Am4&sig=AHIEtbSn2ZuCPH0EPqNaDk7frKIXxj1Nw)

Ncibi, M.C. (2008). Applicability of some statistical tools to predict optimum adsorption isotherm after linear and non-linear regression analysis. *J. Hazard. Mater.*, 153, 207–212.

OECD. (1993). *Risk Reduction Monograph. No.1: Lead*. Francia: OECD Environment Directorate.

Olgun, A. y Atar, N. (2012). Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies for the adsorption of lead (II) and nickel (II) onto clay mixture containing boron impurity. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18, 1751–1757.

PDVSA-INTEVEP. (1997). Museo Geológico Virtual de Venezuela. Obtenida el 5 de febrero del 2013, <http://www.pdv.com/lexico/museo/minerales/plomo.htm>

Polo, M. y Guevara, E. (2001). Contaminación de acuíferos por efecto de los lixiviados en el área adyacente al vertedero de desechos sólidos la Guásima, Municipio Libertador, Estado Carabobo. *Revista ingeniería UC*, 8, 0.

Qiu, H., LV, L., Pan, B., Zhang, Q., Zhang, W. y Zhang, Q. (2009). Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University SCIENCE*, 10, 716-724.

Rafatullaha, M., Sulaimana, O., Hashima, R. y Ahmad A. (2009). Adsorption of copper (II), chromium (III), nickel (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by meranti sawdust. *Journal of Hazardous Materials*, 170, 969–977.

Rondón, W. (2004). *Uso de nuevos materiales para la preconcentración de elementos trazas*. Trabajo especial de grado. Universidad de los Andes, Mérida.

- Rosas-Rodríguez, H. (2001). Estudio de la contaminación por metales pesados en la cuenca del Llobregat. *Universidad Politécnica de Cataluña*. 281.
- Rubinos, D. (2007). *Utilización de lodos rojos de bauxita en la contención e inactivación de residuos tóxicos y peligrosos*. Trabajo especial de grado. Universidad de Santiago de Compostela, España.
- Saeed, M., Ahmed, M., Chaudary, M. y Gaffar, A. (2003). Kinetics, thermodynamics, and sorption profile of Eu(III) and Tm(III) on 4-2-pyridylazo resorcinol PAR imbedded polyurethane foam. *Solvent Extr. Ion Exchange*, 21, 881–898.
- Sahu, R., Patel, R. y Ray, B. (2011). Adsorption of Zn(II) on activated red mud: Neutralized by CO<sub>2</sub>. *Desalination*, 266, 93–97.
- Sari, A., Tuzen, M., y Soylak, M. (2007). Adsorption of Pb(II) and Cr(III) from aqueous solution on Celtek clay. *Journal of Hazardous Materials*, 144, 41–46.
- Senior, W., López, F. y Fermín, I. (2003). *Principales Fuentes De Contaminación Del Rio Manzanares, Venezuela*. Cumaná: Universidad de Oriente.
- Skoog, D., Holler, F. y Nieman, T. (2001). *Principios de Analisis Instrumental*. España: Mc Graw Hill .
- Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J. y Crouch, S.R. (2005). *Fundamentos de Química Analítica* (8<sup>a</sup>). Madrid: Paraninfo S.A.
- Smiljanić, S., Smiciklas, I., Peric-Gruji, A., Loncarc, B. y Mitrić, M. (2010). Rinsed and thermally treated red mud sorbents for aqueous Ni<sup>2+</sup> ions. *Chemical Engineering Journal*, 162, 75–83.
- Smiljanić, S., Smiciklas, I., Peric-Gruji, A., Sljivić, M., Dukić, B. y Loncarc, B. (2011). Study of factors affecting Ni<sup>2+</sup> immobilization efficiency by temperature activated red mud. *Chemical Engineering Journal*, 168, 610–619.
- Solener, M., Tunali, S., Safa Ozcan, A., Ozcan, A. y Gedikbey, T. (2008). Adsorption characteristics of lead (II) ions onto the clay/poly(methoxyethyl)acrylamide (PMEA) composite from aqueous solutions. *Desalination*, 223, 308–322.

Tejeda, A., Búsani, I., Rentería E. y Montesinos, R. (2002). Adsorción de proteínas por afinidad en procesos por lotes: modelación, estimación de parámetros y simulación. *Revista de la sociedad química de México*, 46, 43-48.

Tian, Y., Wang, F.X. y Ma, S.C. (1998). The mechanical properties of red mud stockpiling (In Chinese). *Light Metals*, 2, 32–34.

Tirtom, V., Dincer, A., Becerik, S., Aydemir, T. y Celik, A. (2012). Comparative adsorption of Ni (II) and Cd (II) ions on epichlorohydrin crosslinked chitosan-clay composite beads in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 197, 379–386.

Tiwari, D., Kim, H. y Lee, S. (2006). Applications of sericite in wastewater treatment: removal of Cu (II) and Pb (II) from aqueous solutions. *Korean society of environmental engineers*, 11, 303–310.

Tor, A., Cengelglu, Y., Emin, M. y Ersoz, M. (2006). Removal of phenol from aqueous phase by using neutralized red mud. *Journal of Colloid and Interface*, 300, 498-503.

United Nations Environment Programme. (2010). Final review of scientific information on lead. Obtenida el 5 de febrero del 2013, [http://www.unep.org/hazardoussubstances/Portals/9/Lead\\_Cadmium/docs/Interim\\_reviews/UNEP\\_GC26\\_INF\\_11\\_Add\\_1\\_Final\\_UNEP\\_Lead\\_review\\_and\\_appendix\\_Dec\\_2010.pdf](http://www.unep.org/hazardoussubstances/Portals/9/Lead_Cadmium/docs/Interim_reviews/UNEP_GC26_INF_11_Add_1_Final_UNEP_Lead_review_and_appendix_Dec_2010.pdf)

Unuabonaha, E.I., Olu-Owolabi, B.I., Adebawale, K.O. y Ofomaja, A.E. (2007). Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solutions by tripolyphosphate-impregnated Kaolinite clay. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 292, 202–211.

Vieira, M., Almeida, A., Gimenes, M. y da Silva, M. (2010). Sorption kinetics and equilibrium for the removal of nickel ions from aqueous phase on calcined Bofe bentonite clay. *Journal of Hazardous Materials*, 362–371.

- Vijayaraghavan, K., Padmesh, T.V. N., Palanivelu, K. y Velan, M. (2006). Biosorption of nickel(II) ions onto *Sargassum wightii*: application of two-parameter and three parameter isotherm models. *J. Hazard. Mater.*, 133, 304–308.
- Walton, H y Reyes, J. (1983). *Análisis químico e instrumental moderno* (1ª). Barcelona: Reverté.
- Wang, S., Dong, Y., He, M., Chen, L. y Yu, X. (2009). Characterization of GMZ bentonite and its application in the adsorption of Pb(II) from aqueous solutions. *Applied Clay Science*, 43, 164–171.
- Webber, T.W. y Chakkravorti, R.K. (1974). Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. *J. AIChE J*, 20, 228–238.
- Yadav, V., Prasad, M., Jeeshan Khan, S., Amritphale, M. y Raju, C. (2010). Sequestration of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) using red mud. *J. Hazard. Mater.*, 176, 1044–1050.
- Yadla, S., Sridevi, V. y Lakshmi, M. (2012). A Review on Adsorption of Heavy Metals from Aqueous Solution. *Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences*, 2, 1585-1593.
- Yariv, Sh. y Mendelovici, E. (1979). The effect of degree of crystallinity on the infrared spectrum of hematite. *Appl. Spectrosc*, 33 (4), 410–411.
- Yue, Q., Zhao, Y., Li, Q., Li, W., Gao, B., Han, S., Qi, Y. y Yu, H. (2010). Research on the characteristics of red mud granular adsorbents (RMGA) for phosphate removal. *Journal of Hazardous Materials*, 176, 741–748.
- Zhu, C., Luan, Z., Wang, Y. y Shan, X. (2007). Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption on granular red mud (GRM). *Separation and Purification Technology*, 57, 161–169.

## APÉNDICES

### APÉNDICE A. Cálculo de las diluciones.

El cálculo de dilución fue el mismo para todos los casos. Como ejemplo, se muestra el cálculo realizado en el experimento de adsorción de plomo, llevado a cabo a las siguientes condiciones: 4 unidades de pH, 250 mg de lodos rojos, 30 minutos de contacto y una concentración inicial de plomo de  $50 \text{ mg L}^{-1}$ . En este caso, se tomaron 4,34 mL de la solución de plomo concentrada y se diluyeron en 25 mL de agua desionizada y una vez obtenida la absorbancia de la solución diluida, se determinó la concentración de la solución diluida mediante la ecuación de la curva de calibración, de la siguiente manera:

$$A_D = mC_D + z \quad (\text{Ec. 17})$$

donde:

$A_D$ : Absorbancia de la solución de plomo diluida.

$m$ : pendiente de la curva de calibración.

$C_D$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ): Concentración de plomo después de la dilución.

$z$ : Punto de corte de la curva de calibración.

Despejando y sustituyendo la ecuación 17, se tiene:

$$C_D = \frac{A_D - z}{m}$$

$$C_D = \frac{0,015 - 0,004}{0,0268}$$

$$C_D = 0,41 \text{ mg L}^{-1}$$

Nota: es importante destacar que la absorbancia se midió por triplicado, por lo tanto, se tomó la media de los valores de absorbancia para el cálculo de las diluciones.

Una vez obtenida la concentración de plomo de la solución diluida, se calculó la concentración de plomo que quedó realmente en la solución luego de la adsorción, mediante la ecuación de dilución:

$$C_e V_e = C_D V_D \quad (\text{Ec. 18})$$

donde:

$C_C$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ): Concentración en equilibrio de plomo en la solución concentrada.

$V_C$  (mL): volumen de la solución concentrada.

$V_D$  (mL): volumen de la solución diluida.

Despejando  $C_C$  y sustituyendo se tiene:

$$C_e = \frac{C_D V_D}{V_e}$$
$$C_e = \frac{0,41 \text{ mg L}^{-1} * 25 \text{ mL}}{4,34 \text{ mL}}$$
$$C_e = 2,36 \text{ mg L}^{-1}$$

APÉNDICE B. Cálculo del porcentaje de remoción.

Retomando el ejemplo anterior, se tiene que el porcentaje de remoción es el siguiente:

$$\%R = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (\text{Ec. 19})$$

donde:

$C_i$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ): Concentración inicial de plomo.

$\%R$ : Porcentaje de remoción de plomo.

Sustituyendo los valores en la ecuación 19 se tiene:

$$\%R = \frac{50 \text{ mg L}^{-1} - 2,36 \text{ mg L}^{-1}}{50 \text{ mg L}^{-1}} \times 100$$

$$\%R = 95,28 \%$$

Posteriormente, se presentan las ecuaciones lineales de las curvas de calibración generadas por el equipo de absorción atómica para realizar las mediciones de absorbancia de plomo y níquel en cada uno de los experimentos.

Tabla N° 16. Curvas de calibración de plomo.

Estudio	Ecuación lineal	IL (mg L <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
pH	A = 0,029C + 0,002	1-10	0,9995
Cantidad de adsorbente	A = 0,031C + 0,001	1-10	0,9992
Tiempo de contacto	A = 0,027C + 0,004	1-10	0,9977
Concentración inicial del analito	A = 0,028C + 0,002	1-10	0,9907
Muestras reales	A = 0,036C + 0,004	1-10	0,9995

Tabla N° 17. Curvas de calibración de níquel.

Estudio	Ecuación lineal	IL (mg L <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
pH	A = 0,037C + 0,006	0-6	0,9987
Cantidad de adsorbente	A = 0,033C + 0,006	0-6	0,9985
Tiempo de contacto	A = 0,051C + 0,002	0-2	0,9998
Concentración inicial del analito	A = 0,032C + 0,001	0-2	0,9995
Muestras reales	A = 0,043C + 0,000	0-2	0,9995

#### APÉNDICE C. Cálculo del q<sub>e</sub> experimental.

El q<sub>e</sub> experimental máximo del plomo, se determinó empleando la ecuación 1:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V_{sol}}{m_{ads}}$$

Sustituyendo los valores respectivos, se tiene:

$$q_e = \frac{(70 \text{ mg L}^{-1} - 3,369 \text{ mg L}^{-1}) * 0,025 \text{ L}}{0,25 \text{ g}}$$

$$q_e = 6,663 \text{ mg g}^{-1}$$

#### APÉNDICE D. Cálculo del potencial de Polanyi.

Tomando el mismo ejemplo del apéndice C, el parámetro  $\varepsilon$  se determinó mediante la ecuación 11 de la siguiente manera:

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right)$$

Sustituyendo los valores respectivos y elevando al cuadrado la ecuación se tiene:

$$\varepsilon^2 = \left( \frac{8,3144 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} * 295,15 \text{ K} * \ln\left(1 + \frac{1}{0,00002 \text{ mol L}^{-1}}\right)}{1000 \frac{\text{J}}{\text{KJ}}} \right)^2$$

$$\varepsilon^2 = 705 \text{ kJ}^2 \text{ mol}^{-2}$$

#### APÉNDICE E. Cálculo de los parámetros de la isoterma de Langmuir.

##### E.1 Capacidad de cobertura máxima en la monocapa ( $Q_0$ )

$$Q_0 = \frac{1}{m}$$

Sustituyendo las pendientes obtenidas en ambos metales se tiene:

$$\text{plomo: } Q_0 = \frac{1}{0,169} = 5,917 \text{ mg g}^{-1} \quad \text{níquel: } Q_0 = \frac{1}{0,498} = 2,008 \text{ mg g}^{-1}$$

##### E.2 Constante de la isoterma de Langmuir (b)

$$b = \frac{1}{cQ_0}$$

Sustituyendo los puntos de corte (c) y los valores obtenidos de  $Q_0$  en ambos casos, se tiene:

$$\text{plomo: } b = \frac{1}{5,917 \text{ mg g}^{-1} * 0,127} = 1,331 \text{ L mg}^{-1}$$

$$\text{níquel: } b = \frac{1}{2,008 \text{ mg g}^{-1} * 2,7} = 0,184 \text{ L mg}^{-1}$$

### E.3 Factor de separación $R_L$ .

El  $R_L$  del ejemplo del apéndice C, se obtuvo mediante la ecuación 5 de la forma siguiente:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_i}$$

Sustituyendo los valores respectivos se tiene:

$$R_L = \frac{1}{1 + (1,331 \text{ L mg}^{-1} * 70 \text{ mg L}^{-1})}$$

$$R_L = 0,011$$

## APÉNDICE F. Cálculo de los parámetros de la isoterma de Dubinin-Radushkevich.

### F.1 Capacidad de saturación teórica de la isoterma ( $q_s$ ).

$$q_s = e^c$$

Sustituyendo el punto de corte (c) obtenido en ambos casos se tiene:

$$\text{plomo: } q_s = e^{3,418} = 30,51 \text{ mg g}^{-1} \quad \text{níquel: } q_s = e^{4,164} = 64,33 \text{ mg g}^{-1}$$

### F.2 Constante de la isoterma de Dubinin-Radushkevich ( $K_{ad}$ ).

$$K_{ad} = -m$$

Sustituyendo las pendientes obtenidas en ambos casos se tiene:

$$\text{plomo: } K_{ad} = -(-0,0021 \text{ mol}^2 \text{ kJ}^{-2}) = 0,0021 \text{ mol}^2 \text{ kJ}^{-2}$$

$$\text{níquel: } K_{ad} = -(-0,0098 \text{ mol}^2 \text{ kJ}^{-2}) = 0,0098 \text{ mol}^2 \text{ kJ}^{-2}$$

### F.3 Energía libre media (E).

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2(-K_{ad})}}$$

Sustituyendo los valores obtenidos anteriormente, se tiene:

$$\text{plomo: } E = \frac{1}{\sqrt{-2(-0,0021 \text{ mol}^2 \text{ kJ}^{-2})}} = 15,43 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{níquel: } E = \frac{1}{\sqrt{-2(-0,0098 \text{ mol}^2 \text{ kJ}^{-2})}} = 7,14 \text{ kJ mol}^{-1}$$

APÉNDICE G. Cálculo del límite de detección de plomo y níquel.

Con la desviación estándar de las medidas de absorbancia del blanco, se obtuvo el LD mediante la ecuación 13, de la siguiente manera:

$$LD = \frac{3S_b}{m}$$

Sustituyendo los valores de desviación estándar y las pendientes obtenidas de la curva de calibración de ambos metales, se tiene:

$$\text{Plomo: } LD = \frac{3 \cdot 0,0013}{0,031} = 0,125 \text{ mg L}^{-1} \quad \text{Níquel: } LD = \frac{3 \cdot 0,0011}{0,035} = 0,097 \text{ mg L}^{-1}$$

APÉNDICE H. Cálculo del promedio de las desviaciones estandar relativa.

$$\%RSD = \frac{S_A}{X_A} \times 100 \quad (\text{Ec. 14})$$

para el caso del níquel, sustituyendo la media y la desviación estándar de cada una de las muestras en las ecuación 14, se tiene:

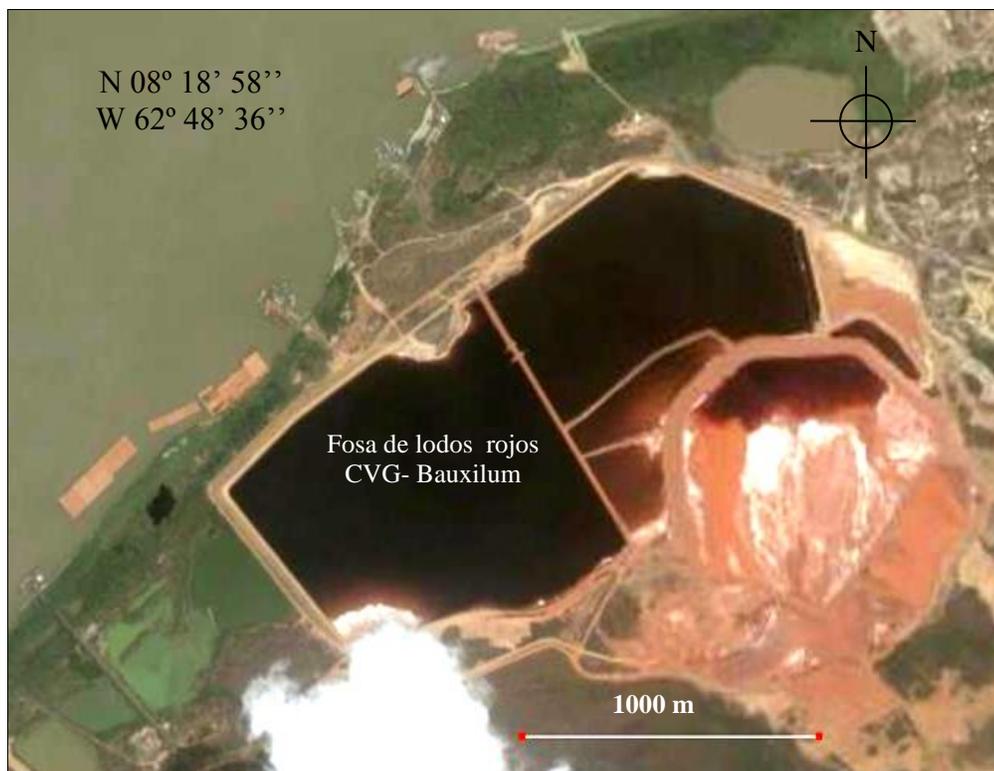
$$M1: \%RSD = \frac{0,001}{0,041} \times 100 = 1,397 \quad M2: \%RSD = \frac{0,001}{0,042} \times 100 = 1,364$$

Luego, se determina el promedio del %RSD de las 2 muestras:

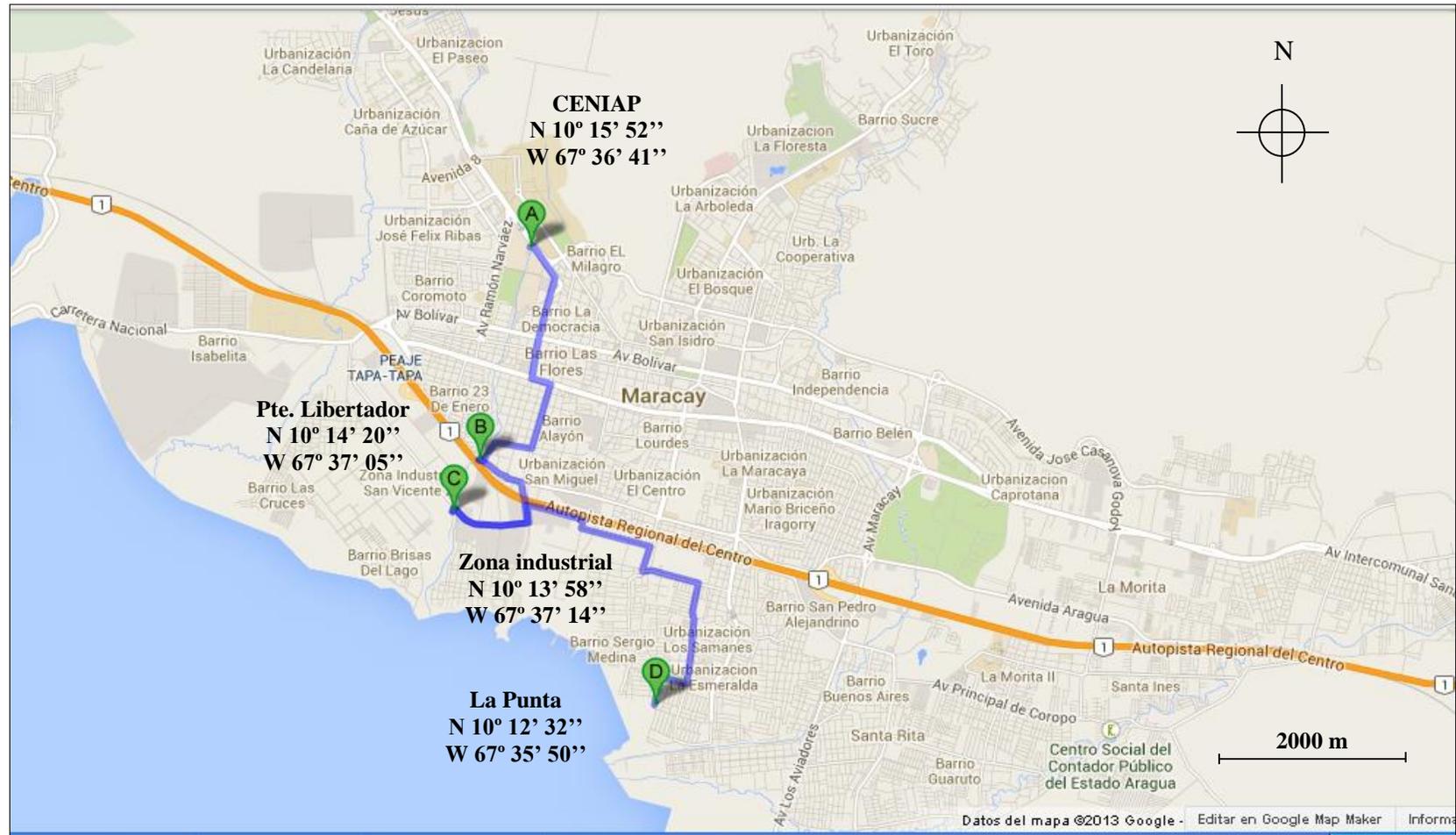
$$X_{RSD} = \frac{1,397 + 1,364}{2} = 1,381$$

## ANEXOS

[ANEXO 1] imagen satelital de las fosas de bauxilum, donde se encuentran los lodos rojos.



[ANEXO 2] Mapa de las zonas de muestreo de las aguas del rio Guey y de la zona del lago de Valencia.



[ANEXO 3] Imagen satelital de las zonas de muestreo de las aguas del rio Guey y de la zona del Lago de Valencia.

