



UNIVERSIDAD MICHUACANA DE SAN NICOLAS DE HIDALGO

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

“DISEÑO DE UN PROCESO PARA LA REMOCIÓN DE Cr (VI),
EMPLEANDO UNA MEZCLA ARCILLOSA
COMO BARRERA REACTIVA, A NIVEL LABORATORIO”



SERGIO ALEJANDRO GARCIA FLORES

ASESOR:

M. en C. GABRIEL MARTINEZ HERRERA

CO-ASESOR:

DRA. MARIA EUGENIA CONTRERAS GARCIA

MORELIA, MICHUACAN, AGOSTO DEL 2006.

CONTENIDO GENERAL

Glosario	4
Abreviaturas	7
Índice de tablas	8
Índice de figuras	9
CAPITULO 1. Introducción	11
1.1. Generalidades	11
1.2. Objetivo	12
1.2.1. Objetivo general	12
1.2.2. Objetivos individuales	12
1.3. Justificación	13
1.4. Hipótesis	14
1.5. Alcance	14
CAPITULO 2. Marco teórico	15
2.1. Arcilla	15
2.1.1. Formación de las arcillas	15
2.1.2. Arcillas residuales y sedimentarias	17
2.1.2.1. Estructura de las arcillas	18
2.1.2.2. Los caolines	21
2.1.2.3. Las esmécticas	23
2.1.2.4. Propiedades físico-químicas	26
2.1.2.5. Aplicaciones	30
2.1.3. Arcillas activadas	31
2.1.4. Proceso de activación del material arcilloso	32
2.1.5. Arcillas modificadas	33
2.2. Arcilla como adsorbente	35
2.3. Especificación del contaminante a tratar	36
2.4. Cromo hexavalente	38

2.4.1. Propiedades físicas y químicas	38
2.4.2. Toxicología	39
2.4.3. Usos y aplicaciones	41
2.4.4. Contaminación del agua por cromo hexavalente	42
2.4.5. Legislación	43
2.4.6. Tratamientos para reducción de cromo hexavalente	45
2.4.6.1. Reducción del Cr VI a Cr III seguida de coprecipitación alcalina	45
2.4.6.2. Precipitación con sulfuros	45
2.4.6.3. Precipitación con borohidruro de sodio	46
2.4.6.4. Osmosis inversa	46
2.4.6.5. Intercambio iónico	46
2.5. Isotermas de adsorción	47
2.6. Sinterización	48
2.7. Microscopio electrónico de barrido	49
CAPITULO 3. Metodología	52
3.1. Introducción	52
3.2. Material, equipo y reactivos utilizados	52
3.3. Pruebas en columna empacada	53
3.3.1 Metodología para pruebas exploratorias en columna empacada	54
3.4. Metodología para la sinterización del material arcilloso	54
3.5. Pruebas finales	55
3.5.1. Prueba de saturación de agua	56
3.5.2. Prueba de lixiviación	56
3.5.3. Microscopio electrónico de barrido	56
CAPITULO 4. Resultados y discusión	58
4.1. Resultados Curva de calibración de cromo hexavalente	58
4.2. Caracterización del contaminante lixiviado a tratar	58
4.3. Experimentación con columnas empacadas con material arcilloso	59

4.3.1. Columnas empacadas de material arcilloso activado	59
4.3.2. Contaminación de columna empacada con material arcilloso modificado	60
4.4. Sinterizado de los material arcilloso	62
4.5. Pruebas finales	64
4.5.1. Porcentaje de absorción de H ₂ O en el material arcilloso	64
4.5.2. Pruebas de lixiviación	65
4.5.3. Resultados de Análisis en microscopio electrónico de barrido	66
4.5.3.1. Experimento con material arcilloso natural	66
4.5.3.2. Experimento material arcilloso activado	68
4.5.3.3. Experimento con material arcilloso modificado	69
CAPITULO 5. Conclusiones y recomendaciones	71
5.1. Conclusiones	71
5.2. Recomendaciones	72
CAPITULO 6. Proyección a trabajos futuros	73
Bibliografía	74
Apéndices y anexos	76
Apéndice 1. Isotermas de adsorción	76
Apéndice 2. Curva de calibrado	78
Apéndice 3. Secuencia de activación y modificación del material arcilloso	81
Apéndice 4. Análisis por difracción de rayos X, por método de polvos	82
ANEXO 1.Reactivos empleados	84

Glosario

Ambiente

El conjunto de elementos naturales, artificiales o inducidos por el hombre, físicos, químicos y biológicos que propician la existencia, la transformación y el desarrollo de organismos vivos.

Arcilla natural

Arcillas usada sin modificar su estructura química

Arcilla Activada

Arcilla que por medios químicos a sido alterada su estructura química, con el fin de aumentar su área superficial.

Arcilla Modificada

Arcilla que por medios químicos se altera su estructura, con propósito de aumentar su capacidad de intercambio iónico

Concentración

Cantidad relativa de una sustancia en una masa o volumen específico de un medio. Por ejemplo: 5 partes por millón de dureza en el agua.

Contaminación

La presencia de materia y energía cuya naturaleza, ubicación o cantidad produce efectos ambientales indeseables. En otros términos, es la alteración hecha o inducida por el hombre a la integridad física, biológica, química, y radiológica del medio ambiente.

Contaminación del agua

Cualquier cambio en el equilibrio de los componentes naturales y que afecte las propiedades físicas y químicas del agua.

Contaminante

Materia o sustancia, sus combinaciones o compuestos, derivados químicos o biológicos así como toda forma de energía, radiaciones ionizantes, vibraciones o ruido que al incorporarse y actuar en la atmósfera, agua, suelo, flora y fauna o cualquier elemento del ambiente que alteran o modifican su composición o afectan la salud.

Contaminante del agua

Cualquier sustancia en el agua que, a alta concentración, puede dañar al hombre, animales, vegetales o materiales.

Descarga

Acción de verter, infiltrar, depositar o inyectar aguas residuales a un cuerpo receptor en forma continua, intermitente o fortuita.

Lixiviado

Líquido que se genera por la liberación del exceso de agua de los residuos sólidos y por la percolación de agua pluvial a través de los estratos de residuos sólidos que se encuentran en las fases de composición.

Norma

Es un dato numérico adoptado para utilizarse como marco de referencia, con el cual se comparan las mediciones ambientales con el propósito de interpretarlas.

Tamiz

Equipo requerido para medidas granulométricas.

Parámetro

Variable que se utiliza como referencia para determinar la calidad física, química y biológica del agua.

Sinterización

Tratamiento a alta temperatura que hace que las partículas se unan y que de manera gradual se reduzca el volumen del espacio de los poros entre las mismas.

Valorización

Inertización en una matriz cerámica, es decir, los contaminantes se encapsulan en el material cerámico sin permitir la liberación del mismo.

Abreviaturas

°C	Grados centígrados
DQO	Demanda química de oxígeno
DBO ₅	Demanda biológica de oxígeno
MA	Material arcilloso
pH	Concentración de iones hidrógeno expresada como logaritmo negativo
ppm	Partes por millón (mg/l)
mg	Miligramos
lt	Litro
g	Gramos
ml	Mililitros
min	Minutos
GPH	Galones por hora
V	Volts
s	Segundo
m1, m2, m3	Cantidades de adsorbente en la muestra (g)
qe	cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente (g comp / g ads)
Ce	Concentración del soluto remanente, ppm
E	Potencial eléctrico, volts
meq	miliequivalente químico

Indice de tablas

CAPITULO 2. Marco teórico

Tabla 2.1 Arcillas esmécticas del grupo 2:1 fórmula química.	26
Tabla 2.2. Comparación de parámetros característicos de diferentes arcillas (Cepeda 1991).	36
Tabla 2.3 Efectos toxicológicos del cromo VI.	40
Tabla 2.4 Dosis ingerida de cromo VI por el hombre.	41
Tabla 2.5 Diferentes compuestos de cromo VI y su aplicación.	42
Tabla 2.6 Límites permisibles de cromo para diferentes descargas, en mg/l.	45

CAPITULO 4. Resultados y discusión

Tabla 4.1 Caracterización de lixiviado.	59
Tabla 4.2 porcentaje de remoción con MA activado.	59
Tabla 4.3 Porcentaje de remoción con MA Modificado.	61
Tabla 4.4 porcentaje de adsorción en el MA según su contaminado y tratamiento.	65

Apéndices y anexos

Tabla A.1.1. Resultado de la determinación de la adsorción en MA activado a 20°C.	76
Tabla A.2. Resultado de la determinación de la adsorción en MA Modificado a 20°C.	77
Tabla A.2.1 Relación concentración vs absorbancia para generar curva de calibración.	79

Indice de figuras

Capítulo 2. Marco teórico

Figura 2.1 El tetraedro elemental o la pirámide triangular,

base de las arcillas.	16
Figura 2.2. Estructura modificada del tetraedro elemental de las arcillas.	16
Figura 2.3. Borde de la hojuela de arcilla amplificado 20 000 veces.	17
Figura 2.4. El anillo de seis tetraedros.	18
Figura 2.5 Una lámina de tetraedros (T).	19
Figura 2.6. Una hoja de octaedros (O).	19
Figura 2.7. Una lámina T-O.	20
Figura 2.8. Una lámina T-O-T.	21
Figura 2.9. El árbol de los caolines.	22
Figura 2.10. La baraja de los caolines.	22
Figura 2.11. El árbol de las esmectitas.	24
Figura 2.12. La composición de la lámina de T-O-T.	25
Figura 2.13 Molécula de cloruro de cetilpiridinio (C ₁₂ H ₃₈ N ⁺ Cl ⁻ , peso molecular 304 g/mol).	33
Figura 2.14 Segunda fase del fenómeno de modificación.	34
Figura 2.15 Diagrama de fases para especies de cromo hexavalente.	39
Figura 2.16 Cantidades de adsorbente en una muestra.	47
Figura 2.17 Isoterma de Langmuir.	48
Figura 2.18. Sinterizado de moléculas, comportamiento al momento de unirse.	49

Capítulo 3. Metodología

Figura 3.1 Fotografía del sistema experimental para columnas empacadas.	54
Figura 3.2. Sistema de compresión para la obtención de probetas uniformes: a) Prensa japonesa y b) Dado.	55
Figura 3.3 Horno Kanthal.	55

Capítulo 4. Resultados y discusión

Figura 4.1 Remoción de Cr +VI con columna empacada de MA activado.	60
Figura 4.2 Remoción de Cr+VI con columna empacada con MA modificado.	61

Figura 4.3 Probetas antes de sinterizado.	62
Figura 4.4 Probetas después de sinterizado.	63
Figura 4.5. Análisis de porcentaje de adsorción en los diferentes materiales arcillosos.	65
Figura 4.6. Análisis micrográfico de MA natural, sin contaminar: a) Retrodispersado y b) secundarios.	66
Figura 4.7 Análisis micrográfico para MA Natural, contaminada con dicromato de potasio: a) retrodispersado y b) secundarios.	67
Figura 4.8. Análisis micrográfico de MA natural, contaminada con lixiviado: a) Retrodispersado y b) secundarios.	68
Figura 4.9. Análisis micrográfico de MA Activada, contaminada con dicromato de potasio: a) Retrodispersado y b) secundarios.	68
Figura 4.10. Análisis micrográfico de MA activada, contaminada con lixiviado: a) Retrodispersado y b) secundarios.	69
Figura 4.11. Análisis micrográfico de MA modificada, contaminada con dicromato de potasio: a) Retrodispersado y b) secundarios.	70
Figura 4.12. Análisis micrográfico de MA modificada, contaminada con lixiviado: a) Retrodispersado y b) secundarios.	70

APENDICES

Figura A.1. 1 Isoterma de Langmuir: Arcilla activada a temperatura constante de 20°C y pH ácido.	76
Figura A.1.2 Isoterma de Langmuir: Arcilla modificada a temperatura constante de 20°C y pH ácido.	77
Figura A.2.1 Curva de calibrado para concentración vs absorbancia.	79
Figura A 4.1. Difractograma de material arcilloso activado	82
Figura A 4.2. Difractograma de material arcilloso modificado	83

CAPITULO 1

Introducción

1.1. Generalidades

El constante crecimiento demográfico de la Ciudad de Morelia ha originado un gran deterioro ambiental, el crecimiento urbano viene acompañado de una alta tasa de desechos destinados a los rellenos sanitarios, en lo que no hay una debida distribución de los desechos, tanto orgánicos como inorgánicos, debido a lo cual hay una alta demanda de espacios para colocar los desechos urbanos e industriales. Estos con el paso del tiempo tienden a tener una desintegración, en el caso de los orgánicos, liberando líquidos; para el caso de materiales inorgánicos, como compuestos metálicos (plomo, hierro, cadmio, cromo, arsénico, etc.), presente en el relleno sanitario de la ciudad, por falta de aplicación de las normas ambientales, suelen presentarse vertidos en pequeñas cantidades, las cuales se dispersan en las áreas de confinamiento. Los ciclos hidrológicos contribuyen a que todos estos contaminantes tengan una mayor difusión en los ambientes naturales, afectando a los mantos acuíferos que pueden localizarse bajo estos sitios de confinamiento.

Como se puede observar se presenta razones por las cuales son generados los lixiviados, siendo estos portadores de una gran cantidad de contaminantes que pueden resultar sumamente dañinos a la salud humana como lo indica la OSM, como es el caso de los metales pesados, que al contacto con el hombre resultan carcinogénico, teratogénico y altamente tóxicos, como es el caso del cromo hexavalente, el cual en su presentación como especie aniónica más estable es en el estado de CrO_4^{2-} y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

La importancia que tiene el problema es grande, pues, existe una múltiple fuente de contaminantes de este tipo (metales pesados), como lo son industrias curtidoras, electroplateado (industrias de cromado) y demás industrias que en su proceso emplea soluciones de cromo, ya que sus efluentes son dirigidos a los distintos recursos hidrológicos y suelos cercanos a los lugares de vertido. Existen tecnologías que eliminan el cromo del agua residual y al respecto existen numerosas investigaciones sobre tecnologías como: procesos de adsorción, electroquímicos, biológicos, de precipitación con sulfuros, de precipitación con borohidruro de sodio, procesos de coagulación-floculación y sistemas de ósmosis inversa y ultrafiltración, sólo por mencionar algunos. La implementación de

algunos de los tratamientos mencionados es costosa, lo que da pie a la búsqueda de nuevas tecnologías con alto grado de eficiencia y con costos relativamente bajos.

Plantear soluciones nuevas (menos agresivas), y más económicas, es predominante, debido a la necesidad de disminuir el deterioro natural y aumentar la supervivencia de la diversidad de especies, y no sólo de cumplir con la legislación ambiental.

La presente investigación plantea la utilización de un material arcilloso, económico y con grandes ventajas propias de este material, como son su capacidad de adsorción e intercambio iónico superior a los materiales clásicos empleados (resina aniónica y catiónica), la manejabilidad del material, la capacidad de conversión a forma vítrea a altas temperaturas.

1.2. Objetivo

1.2.1. Objetivo general

La aplicación de un proceso empleando un material arcilloso como barrera reactiva para retirar de los efluentes, del relleno sanitario, los metales pesados, en particular el cromo hexavalente (Cr (VI)).

1.2.2. Objetivos individuales

- Selección óptima del proceso de adsorción
- Pruebas preliminares en la columna de adsorción
- Proceso a nivel laboratorio, para la disposición final del Cromo VI.
- Ruta de elaboración de material sólido en el cual el contaminante queda inerte.

1.3. Justificación

El ser humano es susceptible a los cambios que sufra el medio ambiente, debido a la falta de confinación adecuada de los residuos sólidos urbanos e industriales los cuales promueven el origen de múltiples contaminantes que no son biodegradables, resultando en la afección directa a los medios naturales que sustentan la vida humana. La participación de los metales pesados como el cromo hexavalente, tiene una acción directa en el deterioro del entorno ecológico.

El rompimiento del equilibrio ecológico, la conservación de los mantos acuíferos, así como las áreas de cultivo, dan pie para promover una revisión y/o en su caso modificación de la legislación al respecto, con el fin de evitar más daños. Por lo que los municipios en general, deberán realizar a la brevedad posible una valoración crítica acerca del uso y reciclo que se le debe dar a los materiales que se han utilizado previamente en los tratamientos de agua residual, gases contaminantes y residuos sólidos peligrosos.

Por lo anteriormente expuesto, son de suma importancia las acciones necesarias para tratar estos materiales arcillosos, recuperando su eficiencia con la finalidad de seguirlos utilizando o en su caso hacerlos inertes. En este sentido existen tres razones fundamentales que justifican este estudio: 1) Retirar el Cr (VI) de los efluentes líquidos que lo contengan. 2) Recuperar el material arcilloso empleado, reduciendo costos en el tratamiento. 3) Disminuir el grado de peligrosidad de Cr (VI) contenido en la arcilla dándole tratamiento con lo cual se mejora el medio ambiente cumpliendo con la norma NOM 052.

1.4. Hipótesis

El descontrol ambiental causado por la mala regulación en la disposición final de los residuos sólidos, provoca que el relleno sanitario de la Ciudad de Morelia, Mich., se encuentre en condiciones desfavorable para el medio ambiente, por lo que:

El material arcilloso extraído de “la mina Agua Blanca, ubicada en Ciudad Hidalgo, Mich.”, empleado como barrera reactiva, facilita la adsorción del cromo hexavalente existente en los lixiviados provenientes del relleno sanitario. La propiedad vítrea del material arcilloso será empleada para valorización del metal pesado.

1.5. Alcance

El alcance de este trabajo de investigación es emplear un material arcilloso, el cual tiene propiedades de adsorción muy altos al modificar su capacidad de intercambio iónico. Con esto lograr las mejores condiciones para orientar este material a la adsorción del cromo hexavalente. Después darle un tratamiento térmico, de tal manera que se lleve a cabo la sinterización de silicatos presentes y lograr con ello la inertización del cromo hexavalente, proveniente de los lixiviados del relleno sanitario. El destino final pretendido es depositar el MA tratado térmicamente a relleno en hormigón para la construcción, eliminando la posibilidad de causar un mal alguno al ambiente.

CAPITULO 2

Marco teórico

2.1. Arcilla

Las arcillas son compuestos inorgánicos que se forman básicamente de elementos como el aluminio, silicio, oxígeno e hidrógeno, y que además pueden contener cationes. Estos componentes arcillosos tienen una formación en capas que les permite tener una estructura bidimensional de gran tamaño y una limitada estructura tridimensional.

2.1.1. Formación de las arcillas

Las arcillas son una rama de los silicatos y su formación obedeció a la descomposición de rocas ígneas, tales como el granito, las cuales se formaron por solidificación de materiales fundidos en el interior de la tierra. El granito es un compuesto con aproximadamente iguales proporciones de: minerales de mica ($K_2O_3 Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O$), sílice (SiO_2), y feldespato ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$), las arcillas son un silicoaluminato hidratado. Se reconocen tres mecanismos principales para la descomposición de las rocas: 1) por herencia, 2) por neoformación y 3) por transformación. El primer mecanismo indica que el material arcilloso fue derivado directamente de una roca madre y es este tipo de arcillas el que predomina en los sedimentos de lagos y mares. Los otros dos mecanismos implicaron una reacción química entre varios componentes, por lo que este tipo de formación requirió de mayor energía y de ciertas condiciones hidrotérmicas, como es el caso del material arcilloso extraído de la Mina Agua Blanca

El tetraedro de la figura 2.1 está compuesto por un átomo central de silicio (Si) y cuatro átomos de oxígeno en los vértices (O).

Si cada átomo de silicio tiene cuatro cargas eléctricas positivas, mientras que cada átomo de oxígeno tiene dos cargas negativas, es necesario que cada uno de los átomos de oxígeno use una de sus cargas para atraer a una de las cargas del silicio, quedando así saturado el átomo central (Si), mientras que las esquinas todavía tienen una carga negativa para enlazarse a otro átomo con carga positiva. Cuando esto último ocurre, entonces

tenemos que se puede formar una cadena de tetraedros, mediante los enlaces del tipo: ...-O-Si-O-Si-O-Si-O-...

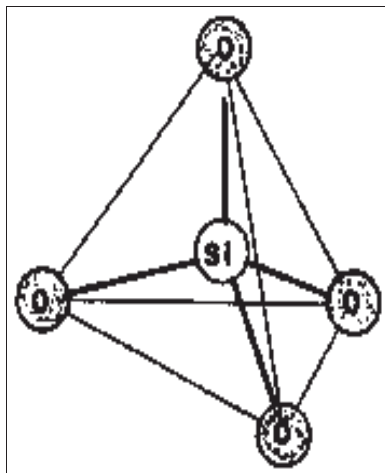


Figura 2.1 El tetraedro elemental o la pirámide triangular, base de las arcillas.

Similarmente, mediante este mecanismo podemos formar cadenas verticales que se unen a las cadenas horizontales para formar redes, de la manera siguiente: si seguimos armando este "Mecano", podemos superponer una red encima de otra, a manera de arreglos tridimensionales. También podemos sustituir uno de los átomos de silicio por otro, por ejemplo de aluminio (Al), con lo cual el arreglo quedaría desbalanceado, ya que el aluminio sólo tiene tres cargas eléctricas positivas en vez de cuatro, dejando una carga negativa "extra" en uno de los átomos de oxígeno, por ejemplo:

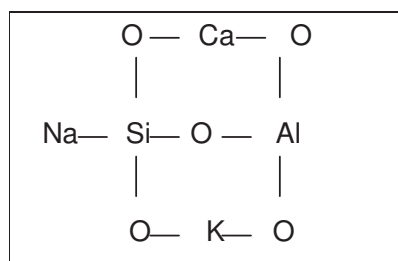


Figura 2.2. Estructura modificada del tetraedro elemental de las arcillas

Como se observa en este esquema, la carga negativa desbalanceada puede ser satisfecha por un catión positivo, por ejemplo, el sodio (Na), o el potasio (K), con lo cual se logra nuevamente una estructura neutra.

Una de las características fundamentales de las arcillas es su configuración en forma de hojuelas, mismas que puestas en contacto con el agua se separan unas de otras, abriéndose, y, si se secan, extrayendo el agua absorbida entonces se observa el efecto contrario del espacio entre las láminas, lo anterior sólo se puede observar en un microscopio electrónico a 200 000 aumentos.

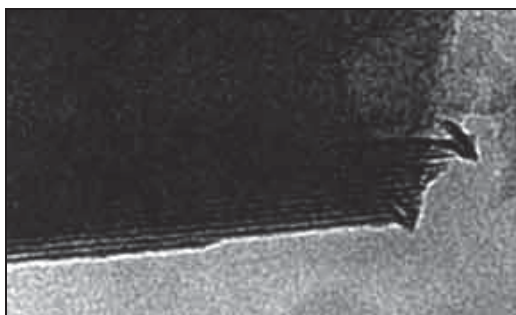


Figura 2.3. Borde de la hojuela de arcilla amplificado 20 000 veces.

2.1.2. Arcillas residuales y sedimentarias

Las arcillas una vez formadas de las rocas madres pueden ser depositadas en el lugar de origen o pueden ser transportadas por agua y re-depositadas a cierta distancia de la formación.

Se les denomina arcillas residuales o primarias a las arcillas que se depositan en el lugar de origen. Y cuando viajan transportadas se les denominan sedimentarias o secundarias. Debido al transporte que sufren las arcillas se genera una clasificación natural en donde las arcillas sedimentarias son normalmente más pequeñas que las arcillas residuales. La arcilla con la que se experimentó es una arcilla residual, proveniente de la Mina de Agua Blanca.

2.1.2.1. Estructura de las arcillas

La unión de varios tetraedros (figura 2.1) genera hojas que se extienden a lo largo y a lo ancho, dando origen a las estructuras laminares. Veamos de cerca qué ocurre al unir los vértices para formar anillos tipo 6T (seis tetraedros), como se muestra en la figura 2.4. Las puntas de los tetraedros se encuentran a la misma altura, formando un plano, de igual manera ocurre con los átomos de silicio situados en el centro de los tetraedros y con los de oxígeno que se encuentran situados en las bases. La articulación de esos tres planos conduce a la formación de una hoja tetraédrica (tipo T).

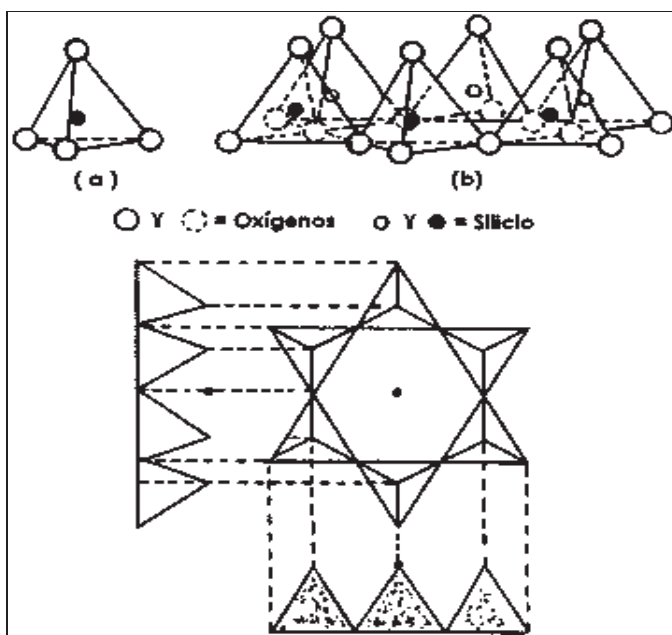


Figura 2.4. El anillo de seis tetraedros.

Siguiendo esta secuencia, podemos ahora unir dos hojas para formar una lámina tetraédrica, tal y como se ilustra en la figura 2.5. En ésta se observa que las dos hojas se encuentran invertidas, una con respecto a la otra, compartiendo uno de los vértices.

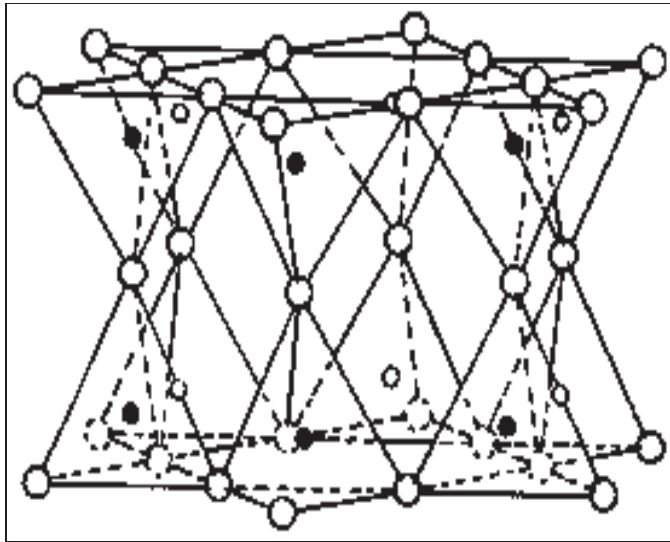


Figura 2.5 Una lámina de tetraedros (T).

Similarmente, existen otros cuerpos poligonales que podemos unir entre sí para formar cadenas, tal y como ocurre con el octaedro (octa, ocho; edros, cara), representado en la figura 2.6, formación típica de los compuestos de aluminio, por ejemplo $\text{Al}(\text{OH})_6$, o del magnesio. Este arreglo es una hoja octaédrica, tipo O.

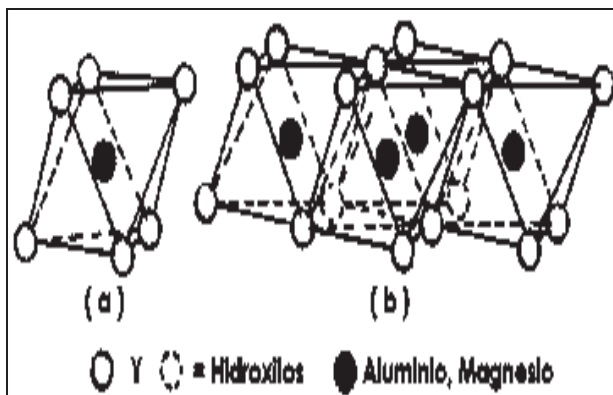


Figura 2.6. Una hoja de octaedros (O).

La unión de una hoja del tipo T con otra del tipo O genera una lámina T- O, o lámina 1:1, tal y como se ilustra en la figura 2.7. La coincidencia, sin embargo, no es perfecta cuando se trata de hojas T formadas por silicio-oxígeno y de hojas tipo O formadas por aluminio-oxígeno-oxhidrilo, lo cual crea un efecto de esfuerzo entre las

hojas, que es de gran importancia para algunas de las aplicaciones de las arcillas que presentan este tipo de láminas (T-O), por ejemplo, el caolín.

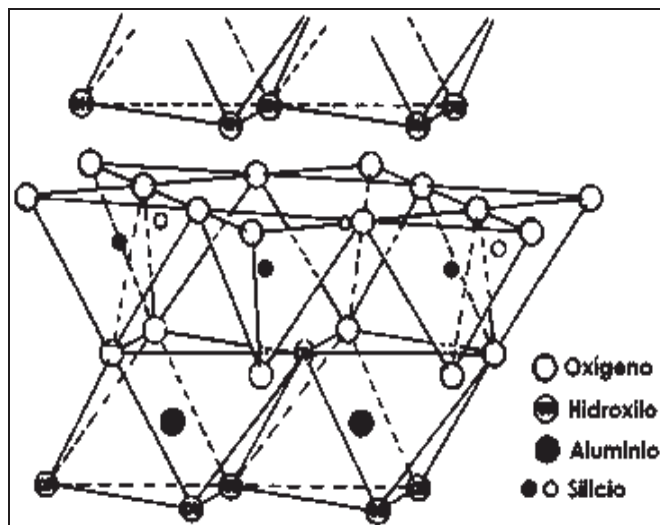


Figura 2.7. Una lámina T-O.

Ahora terminamos la secuencia agregando una tercera hoja tipo T a la lámina T-O mencionada arriba y el resultado se ilustra en la figura 2.8, que muestra la lámina T-O-T, o, como algunos lectores perspicaces la llaman: la estructura de emparedado, debido a que dos hojas tipo T se asemejan a los panes del emparedado, mientras que el jamón correspondería a la hoja tipo O. Esta lámina tiene, pues, dos hojas T y una hoja O, o sea, una lámina del tipo 2:1.

Hasta aquí termina el juego del mecano, ya que la lámina T-O-T es la más completa y no acepta una nueva adición, debido a la saturación de los enlaces. Una cosa es clara en este punto: las estructuras de emparedado son nada menos que la parte esencial de las arcillas.

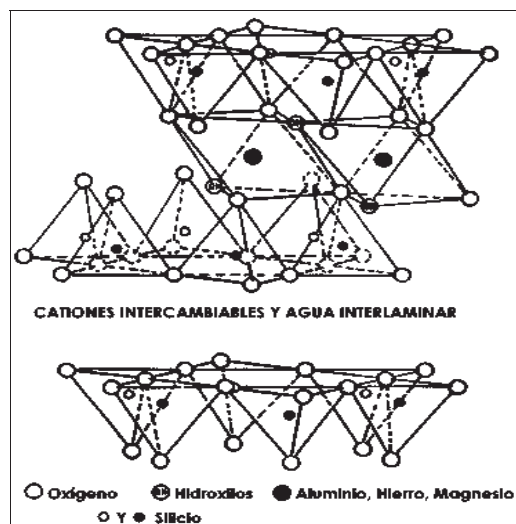


Figura 2.8. Una lámina T-O-T.

2.1.2.2. Los caolines

El nombre caolín proviene de la voz china Kau-Ling, nombre del cerro de una región situada al norte de China de donde se extraía esta arcilla desde el siglo VIII d.C. para la fabricación de la porcelana. La unidad fundamental de la estructura del caolín es la lámina T-O, o sea, la lámina 1:1, una hoja de tetraedros de silicio-oxígeno unida a otra hoja de octaedros de aluminio-oxígeno-OH. La sustitución del silicio por otro elemento, como el aluminio, o bien la sustitución del aluminio en la hoja tipo O por otro elemento de menor carga, por ejemplo, el magnesio, causa un cambio químico en el material, pero mantiene esencialmente la misma estructura. Estas sustituciones dan origen a la familia de los caolines (Figura 2.9).

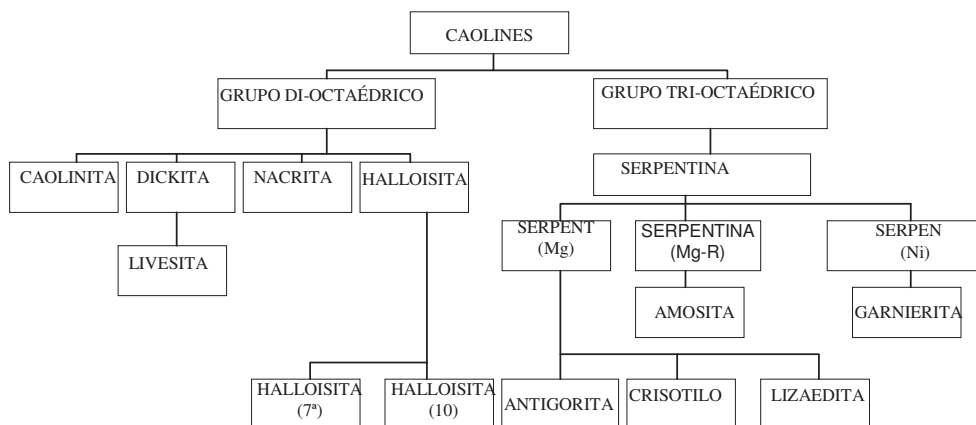


Figura 2.9. El árbol de los caolines.

La primera rama comprende a aquellos minerales derivados del grupo di-octaédrico que guardan la misma composición química por cada unidad estructural:



Estos son la nacrita, dickita, anauxita, halloisita y el alofano, los cuales difieren entre si sólo por su arreglo laminar. Imaginemos un paquete de naipes en el que todas las cartas se encuentran ordenadas perfectamente: ésta es la estructura de la nacrita (Figura 2.14). En este caso el paquete de cartas puede llegar a ser muy alto debido a que la estructura ordenada es más estable.

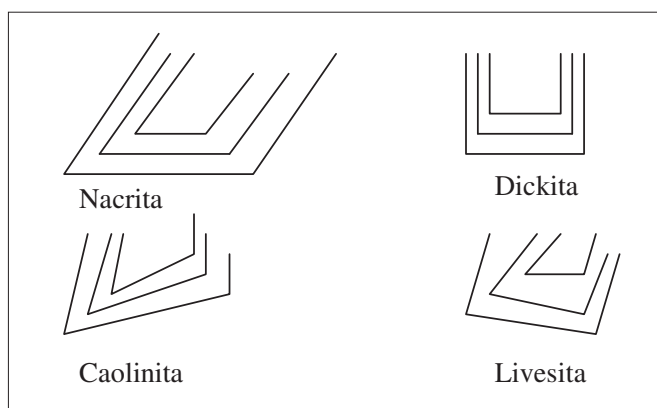


Figura 2.10. La baraja de los caolines.

En cambio, la dickita está dispuesta de tal manera que el paquete de naipes se abre más de un lado que del otro, entre 6 y 7 grados, mientras que la caolinita se abre hasta 15 grados.

Existe un mineral asociado (livesita) que presenta una abertura a un lado que es siempre regular, mientras que la carta siguiente se abre de forma irregular hacia el otro lado, dando origen a una estructura laminar muy desordenada y poco estable.

El otro grupo de caolines es igualmente importante y comprende el mismo tipo de estructura laminar, pero con una sustitución del aluminio de la hoja tipo O por otro catión, por ejemplo, el hierro (Fe^{2+} , Fe^{3+}), o el magnesio (Mg^{2+}). Sin embargo, al sustituir el aluminio por el magnesio se contraen ligeramente las dimensiones de la hoja tipo O, originando una pequeña distorsión en la lámina T-O, la cual permite acomodar el esfuerzo pero ocasiona que la forma externa de los cristales de este tipo sea fibrosa o corrugada, tal es el caso de los asbestos (crisotilo) y la antigorita, respectivamente.

Una última observación: en las estructuras de estos derivados del caolín se ve que sus hojas se ensamblan naturalmente unas sobre otras, como las cartas de una baraja, con las variaciones mencionadas arriba, de modo que entre una hoja y otra hay un enlace muy débil, del tipo Van Der Waals.

2.1.2.3. Las esmectitas

La familia de las esmectitas está formada por todas aquellas arcillas que presentan una estructura de ¡emparedado!, es decir, que está constituida por dos hojas de tipo T y por otra intermedia de tipo O. La fórmula estructural típica de estas arcillas es la siguiente:

Al_2	Si_4	O_{10}	$(OH)_2$
Hoja	Hoja		
octaédrica	tetraédrica		

Esta estructura es eléctricamente neutra debido a que todas las posiciones en la hoja T se encuentran ocupadas por átomos de silicio, mientras que todas las posiciones de la capa O contienen aluminio. Esta es la fórmula típica de la pirofilita. Sin embargo, tal y como se muestra en la figura 2.11, existen numerosas ramas en el árbol de las arcillas, las

cuales presentan la misma estructura de emparedado, excepto que algunas veces el aluminio sustituye al silicio parcialmente en la capa T, o bien el magnesio o el hierro sustituyen al aluminio en la capa O, e inclusive el flúor (F) pudiera sustituir al oxígeno de la capa O. Luego, estas diferencias de composición química hacen que las propiedades de cada arcilla mineral sean distintas.

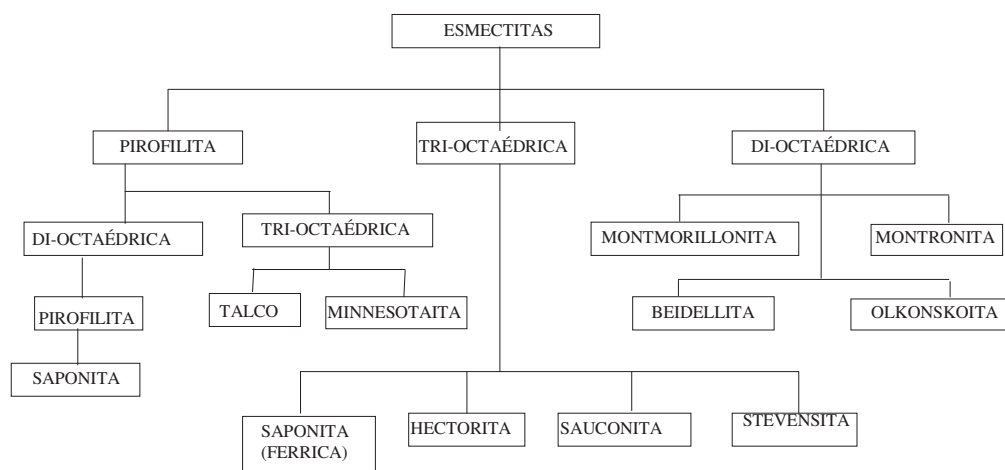
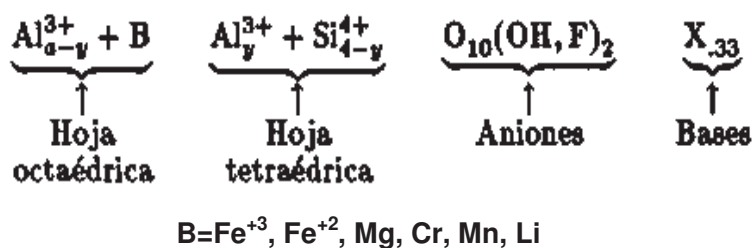


Figura 2.11. El árbol de las esmectitas.

Entre todas las esmectitas, la rama de las arcillas di-octaédricas presenta propiedades interesantes para lograr modificar su estructura, derivadas por supuesto de su estructura laminar, de su espacio interlaminar y de la carga residual. La figura 2.12 ilustra la composición de las láminas T-O-T para todas las arcillas del tipo esmectita, es decir, las láminas tipo 2:1. Entre ellas destaca la montmorillonita, cuyo nombre se deriva del francés Montmorillon, lugar de Francia en que se encontró esta arcilla típica en 1874. La composición química de una arcilla esmectita, tipo montmorillonita, es la siguiente:



Como se observa en esta fórmula estructural, la hoja tetraédrica está compuesta sólo de silicio y aluminio mientras que la hoja octaédrica contiene aluminio y una variedad

de cationes (B). Esto ilustra perfectamente la gran variedad de arcillas tipo esmectita que se pueden conseguir simplemente cambiando el catión de la hoja octaédrica y manteniendo ocupada la hoja T con Si y Al (Figura 2.12), para cada caso. Por supuesto, la sustitución de aluminio (O) y silicio (T) por un catión de menor carga eléctrica, por ejemplo Mg, origina una deficiencia de carga eléctrica que es responsable de algunas de las propiedades superficiales más importantes de las arcillas: la capacidad de intercambio, la absorción de moléculas polares como el agua, así como de otros compuestos orgánicos, por ejemplo, las aminas, las cuales al introducirse en el espacio interlaminar causan el hinchamiento de la estructura laminar de las arcillas.

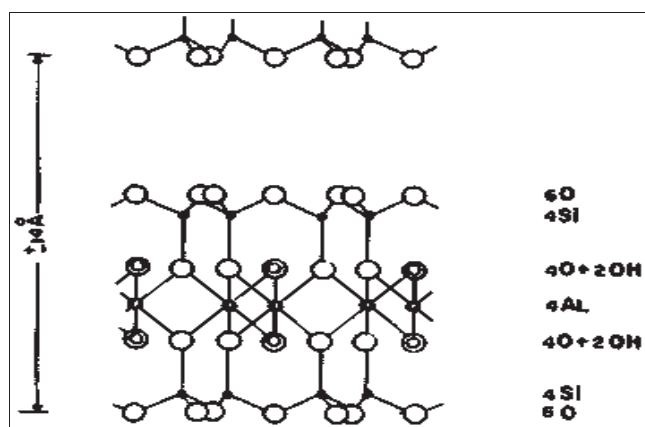


Figura 2.12. La composición de la lámina de T-O-T.

Debido a su afección por el agua y las moléculas orgánicas, las montmorillonitas encuentran aplicaciones muy variadas que van desde la extracción de esencias naturales hasta la fabricación de catalizadores para procesar los hidrocarburos derivados del petróleo, la estructura de ¡emparedado! y el grado de sustitución catiónica determinan en gran medida las propiedades de las arcillas.

Más aún, la sustitución de cationes se lleva a cabo mediante mecanismos muy sencillos. La Tabla 2.1 muestra la fórmula estructural de las arcillas tipo esmectita, en donde podemos apreciar las sustituciones que se realizan en las hojas de cada uno de los minerales.

Tabla 2.1 Arcillas esmectitas del grupo 2:1 Fórmula química

Mineral	Carga	Composición
		(octa) (tetra) O ₁₀ (OH) ₂
Pirofilita	(E = 0)	Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
Talco	"	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
Minnesotaita	"	(Fe, Mg) ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
Saponita	(E ⁺ = .33)	Mg ₃ (Si _{3.6} , Al _{.33}) O ₁₀ (OH) ₂ nH ₂ O
Saponita férrica	"	(Fe ²⁺ , Mg) ₃ (Si _{3.6} , Al _{.33}) O ₁₀ (OH) ₂ nH ₂ O
Hectorita	"	(Mg _{2.6} , Li _{.33}) Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ nH ₂ O
Sauconita	"	(Mg, Zn) ₃ (Si _{3.6} , Al _{.33}) O ₁₀ (OH) ₂ nH ₂ O
Stevensita	(2E ⁺ = 2x)	Mg _{3-x} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
Montmorillonita	(E ⁺ = 0.33)	(Al _{1.67} , Mg _{.33}) Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ nH ₂ O
Beidellita	"	Al ₂ (Si _{3.6} , Al _{.33}) O ₁₀ (OH) ₂ nH ₂ O
Nontronita	"	Fe ₂ ³⁺ (Si _{3.6} , Al _{.33}) O ₁₀ (OH) ₂ nH ₂ O
Volkonskoita	"	(Al, Fe ³⁺ , Cr) ₂ (Si, Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ nH ₂ O

Existe otra familia de arcillas que se asemeja a la de las montmorillonitas: las vermiculitas, que tienen la misma estructura de emparedado, pero que pueden presentar un grado de sustitución mayor en la hoja octaédrica, originando una carga residual mayor que las montmorillonitas y, por eso mismo, la atracción entre las láminas es mayor también, por lo que la estructura no es tan expansible.

2.1.2.4. Propiedades físico-químicas

Las importantes aplicaciones industriales de las arcillas radican en sus propiedades físico-químicas. Dichas propiedades derivan principalmente de:

- ❖ Su extremadamente pequeño tamaño de partícula (inferior a 2 μm).
- ❖ Su morfología laminar (filosilicatos).
- ❖ Las sustituciones isomórficas, que dan lugar a la aparición de carga en las láminas y a la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar.

Como consecuencia de estos factores, presentan, por una parte, un valor elevado del área superficial y, a la vez, la presencia de una gran cantidad de superficie activa, con enlaces no saturados. Por ello pueden interaccionar con muy diversas sustancias, en especial compuestos polares, por lo que tienen comportamiento plástico en mezclas arcilla-agua con elevada proporción sólido/líquido y son capaces en algunos casos de hincharse, con el desarrollo de propiedades reológicas en suspensiones acuosas.

Por otra parte, la existencia de carga en las láminas se compensa, como ya se ha citado, con la entrada en el espacio interlaminar de cationes débilmente ligados y con estado variable de hidratación, que pueden ser intercambiados fácilmente mediante la puesta en contacto de la arcilla con una solución saturada en otros cationes, a esta propiedad se la conoce como capacidad de intercambio catiónico y es también la base de multitud de aplicaciones industriales.

a) Superficie específica:

La superficie específica o área superficial de una arcilla se define como el área de la superficie externa más el área de la superficie interna (en el caso de que ésta exista) de las partículas constituyentes, por unidad de masa, expresada en m^2/g .

Las arcillas poseen una elevada superficie específica, muy importante para ciertos usos industriales en los que la interacción sólido-fluido depende directamente de esta propiedad.

A continuación se muestran algunos ejemplos de superficies específicas de arcillas:

- ❖ Caolinita de elevada cristalinidad hasta $15 m^2/g$.
- ❖ Caolinita de baja cristalinidad hasta $50 m^2/g$.
- ❖ Halloisita hasta $60 m^2/g$.
- ❖ Illita hasta $50 m^2/g$.
- ❖ Montmorillonita $80-300 m^2/g$.
- ❖ Sepiolita $100-240 m^2/g$.
- ❖ Paligorskita $100-200 m^2/g$.

b) Capacidad de Intercambio catiónico:

Es una propiedad fundamental de las esmectitas. Son capaces de cambiar, fácilmente, los iones fijados en la superficie exterior de sus cristales, en los espacios interlaminares, o en otros espacios interiores de las estructuras, por otros existentes en las soluciones acuosas envolventes. La capacidad de intercambio catiónico se puede definir como la suma de todos los cationes de cambio que un mineral puede adsorber a un determinado pH. Es equivalente a la medida del total de cargas negativas del mineral. Estas cargas negativas pueden ser generadas de tres formas diferentes:

- ❖ Sustituciones isomórficas dentro de la estructura.
- ❖ Enlaces insaturados en los bordes y superficies externas.
- ❖ Disociación de los grupos hidroxilos accesibles.

El primer tipo es conocido como carga permanente y supone un 80 % de la carga neta de la partícula; además es independiente de las condiciones de pH y actividad iónica del medio. Los dos últimos tipos de origen varían en función del pH y de la actividad iónica. Corresponden a bordes cristalinos, químicamente activos y representan el 20 % de la carga total de la lámina.

Se muestran algunos ejemplos de capacidad de intercambio catiónico (en meq/100 g):

❖ Caolinita:	3-5
❖ Halloisita:	10-40
❖ Illita:	10-50
❖ Clorita:	10-50
❖ Vermiculita:	100-200
❖ Montmorillonita:	80-200
❖ Sepiolita-paligorskita:	20-35

c) Capacidad de adsorción:

Algunas arcillas encuentran su principal campo de aplicación en el sector de los adsorbentes ya que pueden adsorber agua u otras moléculas en el espacio interlaminar (esmeclitas) o en los canales estructurales (sepiolita y paligorskita).

La capacidad de adsorción está directamente relacionada con las características texturales (superficie específica y porosidad) y se puede hablar de dos tipos de procesos que difícilmente se dan de forma aislada: absorción (cuando se trata fundamentalmente de procesos físicos como la retención por capilaridad) y adsorción (cuando existe una interacción de tipo químico entre el adsorbente, en este caso la arcilla, y el líquido o gas adsorbido, denominado adsorbato).

La capacidad de adsorción se expresa en porcentaje de adsorbato con respecto a la masa y depende, para una misma arcilla, de la sustancia de que se trate. La adsorción de agua de arcillas adsorbentes es mayor del 100% con respecto al peso de la propia arcilla.

d) Hidratación e hinchamiento:

La hidratación y deshidratación del espacio ínter laminar son propiedades características de las esmeclitas, y cuya importancia es crucial en los diferentes usos industriales. Aunque hidratación y deshidratación ocurren con independencia del tipo de catión de cambio presente, el grado de hidratación sí está ligado a la naturaleza del catión ínter laminar y a la carga de la lámina.

La absorción de agua en el espacio ínter laminar tiene como consecuencia la separación de las láminas dando lugar al hinchamiento. Este proceso depende del balance entre la atracción electrostática catión-lámina y la energía de hidratación del catión. A medida que se intercalan capas de agua y la separación entre las láminas aumenta, las fuerzas que predominan son de repulsión electrostática entre láminas, lo que contribuye a que el proceso de hinchamiento pueda llegar a disociar completamente unas láminas de otras. Cuando el catión ínter laminar es el sodio, las esmeclitas tienen una gran capacidad de hinchamiento, pudiendo llegar a producirse la completa disociación de cristales individuales de esmeclita, teniendo como resultado un alto grado de dispersión y un máximo desarrollo de propiedades coloidales. Si por el contrario, tienen Ca o Mg como cationes de cambio su capacidad de hinchamiento será mucho más reducida.

e) Plasticidad:

Las arcillas son eminentemente plásticas. Esta propiedad se debe a que el agua forma una envuelta sobre las partículas laminares produciendo un efecto lubricante que facilita el deslizamiento de unas partículas sobre otras cuando se ejerce un esfuerzo sobre ellas.

La elevada plasticidad de las arcillas es consecuencia, nuevamente, de su morfología laminar, tamaño de partícula extremadamente pequeño (elevada área superficial) y alta capacidad de hinchamiento.

Generalmente, esta plasticidad puede ser cuantificada mediante la determinación de los índices de Atterberg (Límite líquido, plástico y retracción). Estos límites marcan una separación arbitraria entre los cuatro estados o modos de comportamiento de un suelo sólido, semisólido, plástico y semilíquido o viscoso.

La relación existente entre el límite líquido y el índice de plasticidad ofrece una gran información sobre la composición granulométrica, comportamiento, naturaleza y calidad de la arcilla. Existe una gran variación entre los límites de Atterberg de diferentes minerales de la arcilla, e incluso para un mismo mineral arcilloso, en función del catión de cambio. En gran parte, esta variación se debe a la diferencia en el tamaño de partícula y al grado de perfección del cristal. En general, cuanto más pequeñas son las partículas y más imperfecta su estructura, más plástico es el material. [3]

2.1.2.5. Aplicaciones

Desde el punto de vista industrial, la mayor parte de las aplicaciones no requieren especificaciones estrictas en cuanto a composición química (composición de las capas tetraédrica y octaédrica).

El principal uso de estos materiales arcillosos se da en el campo de la cerámica de construcción (tejas, ladrillos, tubos y baldosas), alfarería tradicional, lozas, azulejos y gres (roca formada de sílice), uso al que se destinan desde los comienzos de la humanidad.

Prácticamente todas las arcillas son aptas para estos usos, teniendo en cuenta principalmente las consideraciones económicas.

Así mismo son utilizadas en la manufactura de cementos, como fuente de alúmina y sílice, y en la producción de áridos ligeros (arcillas expandidas).

Hoy en día las arcillas comerciales, aquellas que sirven como materia prima industrial, figuran entre los recursos minerales más importantes, tanto por el volumen explotado como por el valor de la producción. Un 90 % de la producción se dedica preferentemente a la fabricación de materiales de construcción y agregados. Sólo un 10 % se dedica a otras industrias (fabricación de papel, caucho, pinturas, absorbentes, decolorantes, arenas de moldeo, productos químicos y farmacéuticos, agricultura).

Las arcillas que se utilizan en construcción se les denomina arcillas cerámicas, arcillas para la construcción o arcillas comunes, son arcillas compuestas por dos o más minerales de la arcilla, generalmente illita y esmectita, con importantes cantidades de otros minerales que no son filosilicatos (carbonatos y cuarzo).

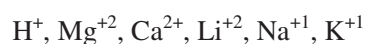
Las arcillas encuentran una importante aplicación como adsorbente, ya que pueden adsorber agua u otras moléculas en el espacio interlaminar (esmectitas) o en los canales estructurales (sepiolita y paligorskita). La capacidad de adsorción de las arcillas está directamente relacionada con las características texturales (superficie específica y porosidad).

2.1.3. Arcillas activadas

Casi todas las arcillas muestran en forma natural alguna capacidad adsorbente, propiedad que puede mejorarse en cierto grado mediante un tratamiento ácido. El material arcilloso con el que se trabajó en la presente investigación contiene la arcilla montmorillonite, conocida comercialmente como bentonita, arcilla que es una de las pocas que puede activarse mediante un tratamiento ácido para producir buenos adsorbentes (Kirk, 1970).

La composición de la montmorillonite es la siguiente: SiO₂, 56%; Al₂O₃, 14 %; MgO, 4%; Fe₂O₃, 2,5 % y pequeñas cantidades de otros óxidos. La montmorillonite es un término petrográfico que designa a un grupo de yacimientos de minerales arcillosos, que proviene de la meteorización de cenizas volcánicas. Se le conoce como bentonita debido al nombre del lugar donde fue descubierta, Fort Benton, Montana.

La arcilla bentonita se compone principalmente de Na⁺ -montmorillonita. Es un mineral que tiene una estructura de una sola capa que consiste en una hoja de un octaedro de Al³⁺ localizado entre dos hojas de tetraedros de Si⁴⁺. En la hoja de tetraedros, el Al³⁺ puede sustituir al Si⁴⁺. Debido a la diferencia entre las valencias estas sustituciones conducen a un déficit de carga en la estructura y se convierten en una molécula negativamente cargada. La carga es balanceada por adsorción de cationes externos a la estructura de arcilla, que es a lo que se le llama sustitución isomórfica. La preferencia de los cationes se da de acuerdo al siguiente orden:



En el caso de que el catión adsorbido sea un divalente para satisfacer la carga parcialmente negativa generada por la sustitución, la arcilla solo utilizará una valencia, quedando libre la otra parte para unirse con otra molécula de arcilla o generando una parcial carga positiva en la nueva partícula formada. Este desbalance de cargas en las superficies internas y externas de los cristales es muy frecuente en la montmorillonita (Zhu, Li y colaboradores, 1997).

2.1.4. Proceso de activación del material arcilloso

Un proceso propuesto por Kirk es el siguiente. La tierra triturada se mezcla con una solución al 3.5% de ácido sulfúrico para formar una papilla, la proporción aproximada de la solución es 35 % de peso total de la arcilla. Después se trata la mezcla con vapor vivo a temperatura de 93 –99°C durante 5 a 6 horas. La mayor parte del ácido se consume durante este tiempo y la mezcla tratada se vierte en agua limpia y después se lava en un filtro prensa o en un sistema de espesamiento con el propósito de eliminar las sales formadas y el exceso de ácido.

Otro método, propuesto por Michelson en 1975, y citado por Mittal y Venkobachar en 1996, consiste en adicionar ácido sulfúrico concentrado en una proporción de 600 ml por cada 100 g de arcilla. La mezcla es tratada en un baño de agua a 90 ±2° C durante 12 horas con mezclado intermitente. Después de esto, la arcilla activada se lava con agua

destilada para remover cualquier residuo de ácido. Posteriormente se tritura la arcilla hasta lograr el tamaño deseado.

2.1.5 Arcillas modificadas

El término arcilla modificada se define como “término que ha sido usado para describir un amplio número de materiales que se encuentran clasificados dentro de intervalo de productos de un simple intercambio iónico, a la descomposición de productos resultantes de la completa destrucción cristalina”

La modificación de la arcilla consiste en la adición de una molécula orgánica, que en este caso es el cloruro de cetilpiridinio, también conocido como agente modificante, que tiene la propiedad de invertir la carga negativa de la arcilla natural y convertirla en un intercambiador aniónico, capaz de remover especies cargadas negativamente. El uso de este agente modificante en base al resultado positivo que se ha tenido en investigaciones anteriores indica que este compuesto proporciona cationes de cetilpiridinio, los que se encuentran cargados positivamente debido al nitrógeno trivalente en el grupo piridín. (Ver figura 2.13)

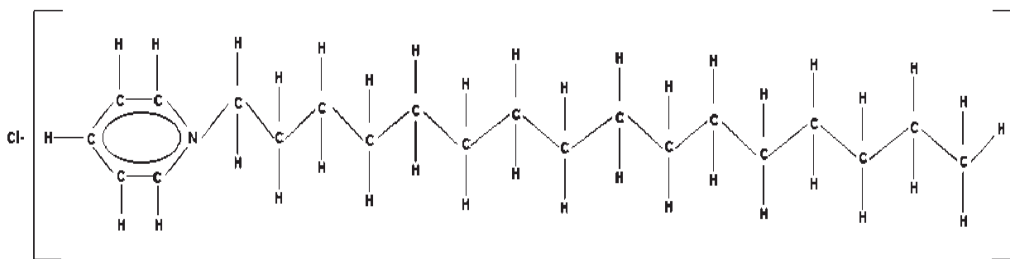


Figura 2.13 Molécula de cloruro de cetilpiridinio ($C_{12}H_{38}N^+Cl^-$, peso molecular 304 g/mol)

El mecanismo de la modificación se describe dividiendo el fenómeno en dos fases.

La primera consiste en atracciones electrostáticas entre la superficie de la arcilla que se encuentra cargada negativamente y las cargas del catión cetilpiridinio que resultan

después de intercambiar iónicamente el cetilpiridinio con los contraiones de la arcilla. La segunda corresponde a la unión mediante fuerzas de Van Der Waals entre las partes organofílicas del agente modificante, es decir, la cadena alifática lineal, una vez que se ha agregado un exceso de agente modificante con relación a la capacidad de intercambio catiónico externa de la arcilla. De esta forma las cadenas de carbono del ión cetilpiridinio que están en exceso quedan unidas por las fuerzas de Van Der Waals y conservan su carga positiva, como se puede observar en la figura 2.14

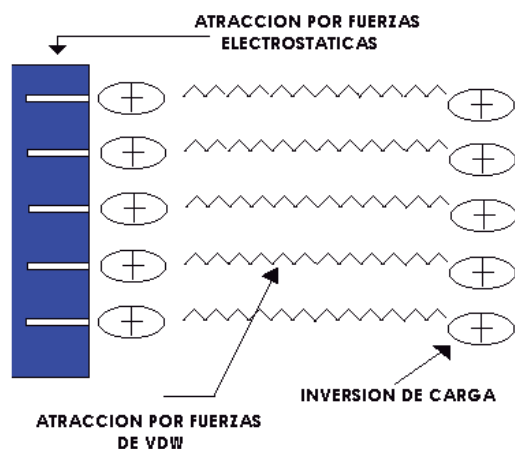


Figura 2.14 Segunda fase del fenómeno de modificación.

De esta manera se logra una neutralización de la carga negativa de la arcilla al saturarse la capacidad de intercambio catiónico externa, pero como se están agregando a la superficie de la arcilla moléculas de agente modificante, unidas únicamente por fuerzas de Van Der Waals conservan su carga positiva, logrando así la inversión de la carga de la arcilla convirtiéndose en una estructura cargada positivamente gracias a la modificación en su superficie. Además esta estructura exhibe como propiedad el carácter hidrofóbico propio de las especies alquílicas.

Se ha demostrado que las arcillas modificadas en esta forma presentan un comportamiento de adsorción distinto a las arcillas naturales, trayendo como consecuencia la remoción de sustancias neutras o bien cargadas negativamente. [5]

2.2 Arcilla como adsorbente

Las arcillas en forma natural activadas con ácido o bien con ión orgánico, han sido analizadas para evaluar su efecto adsorbente ante diversos compuestos contenidos en agua.

Erick, Bar-Tal y colaboradores en 1990 reportaron la investigación de la cinética de adsorción de potasio y calcio en montmorillonita utilizando un flujo completamente mezclado. Se estudiaron factores como el tiempo al que se llegaba a un equilibrio y la dependencia de la concentración de la solución de un modelo cinético contra la independencia de la concentración de la solución. Encontraron que el intercambio de K-Ca en la montmorillonita fue demasiado rápido para ser medida en un flujo completamente mezclado.

Altanassova reportó en 1994 una investigación sobre la adsorción y desorción de Cu a altas concentraciones de equilibrio por muestras de tierra y arcillas. Utilizó diferentes muestras de arcilla y tierra procedente de diferentes regiones y observó, para el caso de un tipo de arcilla, adsorción hasta del 75 %.

Jardine, Zelazny y Parker (1985) investigaron los mecanismos de la adsorción de aluminio sobre minerales de arcilla y turba. Para ello se utilizó kaolinita saturada con iones de Ca^{2+} , montmorillonita y turba en columnas. Se observó que las especies poliméricas de aluminio son adsorbidas preferentemente por la kaolinita a los largo de todo el experimento, mientras adsorbe monómeros de aluminio en periodos cortos de tiempo, dicho comportamiento no se observó en la turba.

El caolín, con arreglo 1:1 tiene un crecimiento hacia los ejes a y b. El crecimiento en el eje c es muy limitado debido a que éste se realiza a través de enlaces por puentes de hidrógeno que son débiles (Ryan). Estas características hacen que las estructuras sean aplanadas con una separación basal de 7 ángstrom (7Å). Sin embargo los enlaces de hidrógeno son lo bastante fuertes para impedir que el agua y otros iones penetren entre las estructuras (Cepeda 1991), lo que hace que las arcillas caoliniticas presenten una limitada sustitución isomórfica y catiónica no intercambiables (tabla 2.1)

Tabla 2.2. Comparación de parámetros característicos de diferentes arcillas (Cepeda 1991).

Propiedad	Caolinita 1:1	Anorthite 2:1	Montmorillonita 2:1
Sustitución	Ninguna	Sustitución en la capa de Si ⁺⁴ por Al ⁺³	Sustitución en la hoja de Al ⁺³ por Mg ⁺² o Fe ⁺²
Cationes no intercambiables	Ninguno	K	Mg
Capacidad de cambio de bases meq/100 g	3-15	35-54	80-100
Capacidad de intercambio de aniones	Elevada	Baja	Baja

Aun cuando las hojas de los caolines son eléctricamente neutras, existen zonas donde por ruptura de los enlaces se generan cargas parcialmente positivas y negativas, que permiten la quimisorción de iones con carga eléctricamente contraria. La ruptura de los enlaces y el establecimiento de cargas depende del pH al que se encuentre la arcilla, el pH ácido favorece la presencia de cargas positivas, donde la caolinita es capaz de adsorber iones negativos, un ejemplo son las pruebas corridas para adsorción del ión cloro en donde a pH menor de 6.5 se presentan adsorciones positivas. El punto en donde se presentan el balance de caras positivas y negativas se encuentra a un pH de 6.6 y a valores mayores la molécula presenta una adsorción negativa (negativa) de iones cloro, donde la caolinita es capaz de adsorber iones negativos.

2.3 Especificación del contaminante a tratar

Los lixiviados son líquidos que se generan por la liberación del exceso de agua de los residuos sólidos y por la percolación de agua pluvial a través de los estratos de residuos sólidos que se encuentran en las fases de composición (Cruz et. al., 2001). El lixiviado es considerado como el principal y gran contaminante de un relleno. En la bibliografía, existen numerosos estudios en los que se presentan evidencias de cómo estos líquidos pueden contaminar aguas superficiales y subterráneas (Cossu et. al., 2001; Ding et. al., 2001), por lo que la estimación de su producción a lo largo de la vida del relleno sanitario

y la variación de su composición son datos valiosos para planear adecuadamente las obras de control que minimicen impactos negativos al medio ambiente.

El lixiviado de un relleno sanitario es un agua residual compleja, con considerables variaciones en la composición y el flujo volumétrico (Trebouet et. al., 2001). La calidad de los lixiviados es determinada fundamentalmente por la composición de la basura depositada en el relleno, por los procesos de reacción bioquímica que tienen lugar en el mismo, por las condiciones de manejo del lixiviado y por las condiciones ambientales (Ehring, 1999; Borzacconi et. al., 1996). De acuerdo con lo anterior, la concentración y composición de contaminantes en el lixiviado pueden ser muy diferentes según las condiciones antes mencionadas, pero principalmente la edad del relleno. Se hace necesario por tanto, realizar estudios de tratabilidad de cada lixiviado de cada relleno sanitario, por lo que no es posible transferir directamente el tipo de tratamiento aplicado a un lixiviado (Niininen et. al., 1995; Agudelo, 1996).

Los lixiviados en el relleno arrastran a su paso material disuelto, en suspensión, fijo o volátil, lo que provoca que tengan elevadas cargas orgánicas y un color que varía desde café-pardo-grisáceo cuando están frescos hasta un color negro viscoso cuando envejecen. Se reportan concentraciones tan elevadas como 60,000mg/l de DQO (Kennedy et. al., 2001). Los lixiviados también poseen elevadas concentraciones de sales inorgánicas (cloruro de sodio y carbonatos) y de metales pesados. Varios estudios indican que el carbono orgánico en forma coloidal tiene el potencial de adsorber altas concentraciones de metales en su superficie, por lo que actúan como transporte de metales traza en los lixiviados (Dearlove, 1995).

Existe una relación directa entre el grado de descomposición de los desechos y los lixiviados que se generan. En el proceso, no pueden verse separados los líquidos provenientes de procesos de reacción bioquímica y de lixiviación. Todo cambio en la estructura y composición del relleno tiene efecto sobre las corrientes y la acumulación, de tal modo que el agua y los procesos en el relleno son magnitudes que se influyen recíprocamente.

De la explicación de los procesos bioquímicos, se desprende que la carga orgánica tiene mucha importancia para calcular la composición de los lixiviados. Los parámetros más importantes para ello, son la DQO y la DBO5. Adicionalmente la relación DBO5/DQO, denominada índice de biodegradabilidad, refleja el grado de degradación de los lixiviados en el relleno y con ello los procesos de reacción bioquímica que están teniendo lugar en el relleno. La fase acidogénica está caracterizada por valores del índice de biodegradabilidad > 0.4 , mientras que los valores del mismo índice para la fase metanogénica son < 0.1 , lo que indica que las sustancias orgánicas tienen problemas para continuar su degradación. Este resultado es relevante para elegir el método de tratamiento para los lixiviados, en especial tiene influencia en la velocidad de degradación. En caso de presencia de valores bajos de DQO y de DBO5, pero con valores altos del índice de biodegradabilidad (> 0.4) se puede inferir que hay entrada de aguas al relleno.

Se han ensayado en los lixiviados todos los sistemas de tratamiento aplicados a las aguas residuales, pero en general, los resultados obtenidos son muy inferiores a los obtenidos en otros tipos de desechos líquidos. Existen en la bibliografía numerosos reportes de experiencias de plantas de tratamiento para lixiviados de rellenos sanitarios. Las variaciones en la composición y el volumen generado de lixiviados de un relleno sanitario complican el adecuado diseño y operación de las plantas de tratamiento.

2.4. Cromo hexavalente

2.4.1. Propiedades físicas y químicas

El cromo es un elemento que se encuentra clasificado dentro de los metales de transición. Se presenta en cualquiera de los estados de oxidación del -2 al +6, pero los estados 0 (elemental), -2, +3 y +6 son los estados de oxidación más comunes. Las formas estables del cromo hexavalente se encuentran casi siempre unidas al oxígeno (CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Sólo los estados hexavalentes y trivalentes son de importancia para la salud humana. Cabe señalar que estos dos estados de oxidación poseen propiedades muy diferentes y tienen distintos efectos biológicos en los organismos vivos.

Los depósitos más importantes de cromo en la naturaleza se encuentran en los estados elementales o trivalentes. Los compuestos de cromo hexavalente son predominantemente elaborados por el hombre. Los cromatos y dicromatos son producidos a partir del mineral cromita mediante un tratamiento con soda (carbonato de sodio); de aquí el CrO_3 se precipita con la adición de ácido sulfúrico.

El cromo hexavalente puede existir en fase acuosa en diferentes formas iónicas en donde el pH y la concentración de cromo hexavalente gobiernan la existencia de una especie en particular. En la figura 2.15 se muestra un diagrama de fases que representa la distribución de las especies de cromo hexavalente como una función del pH.

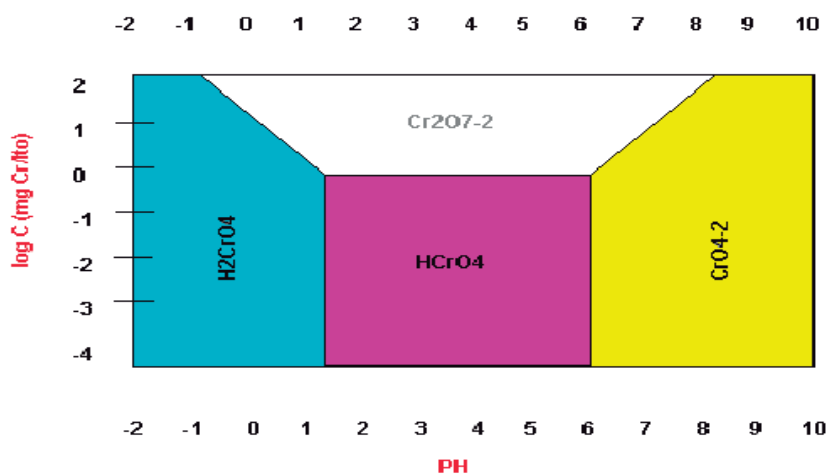


Figura 2.15 Diagrama de fases para especies de cromo hexavalente.

2.4.2. Toxicología

La presencia en el ambiente de los metales pesados, tales como el cromo, presenta graves problemas tóxicos. A diferencia de los contaminantes orgánicos, los compuestos de cromo no pueden degradarse para perder sus efectos nocivos, tanto biológica como químicamente en la naturaleza. Esto hace que sean de alto riesgo para la vida de las plantas, animales y para la salud humana.

Para discutir los problemas toxicológicos del cromo es importante resaltar que sus compuestos exhiben una gran diferencia en la toxicidad para los diferentes estados de

oxidación. El cromo trivalente no causa efectos adversos en plantas o animales, inclusive cuando es administrado en dosis altas. Los efectos tóxicos agudos y crónicos son causados principalmente por compuestos de cromo hexavalente, ya que la dosis asociada con un 50% de la respuesta letal (LD₅₀) para el cromo trivalente es de 658 mg/Kg de masa corporal y para el cromo hexavalente es de 138 mg/Kg de masa corporal. Los efectos toxicológicos se pueden observar en la tabla 2.3

Tabla 2.3 Efectos toxicológicos del cromo VI.

INGESTION	RESPIRACION	CONTACTO CUTANEO
Irritación gastrointestinal	Rinitis	Dermatitis
Ulcera gastrointestinal	Laringitis	Llagas en las piernas y glúteos
Hepatitis	Alteración del olfato	Ulcera de dedos y articulaciones
Erosión y color amarillo de los dientes	Hemorragia nasal	
	Dolor nasal	
	Perforación del tabique nasal	
	Fibrosis pulmonar	
	Cáncer de pulmón	

Fuente: ITESM, CCA; Diplomado de Salud Ambiental.

No existe controversia acerca de los efectos cancerígenos de los compuestos que contienen cromo hexavalente; las evidencias vienen dadas de los estudios epidemiológicos en trabajadores en la producción, los cuales representaron cáncer respiratorio debido a compuestos de cromo.

Los seres humanos presentan una tendencia a acumular cromo en su organismo, la tabla 2.4 nos muestra datos promedio sobre la ingestión de cromo por el hombre.

Tabla 2.4 Dosis ingerida de cromo VI por el hombre

DATO	DOSIS
Ingestión en comida y agua	0.245 mg/d
Ingestión por aire	0.0011 mg/d
Dosis oral tóxica	200 mg
Contenido corporal total	1.8 mg
Vida media en todo el cuerpo	616 d

La reducción del cromo hexavalente en el organismo ocurre espontáneamente, a menos que se encuentre presente en la forma insoluble. En la sangre el cromo se reduce al estado trivalente una vez que penetró la membrana de los glóbulos rojos y que se une a la hemoglobina y otros constituyentes de la célula de nueva cuenta.

Todas las sales de cromo hexavalente son consideradas cancerígenas. Los cromatos solubles en agua pueden ser más potentes cancerígenos que las sales de baja solubilidad en agua. El grado de cáncer por cromo parece estar relacionado con el grado de exposición del cromo hexavalente y no del trivalente, debido a que solo el cromo hexavalente es transportado dentro de las células rápidamente. Por todo esto se recomienda manejar el cromo hexavalente con mucha precaución, etiquetar los frascos que lo contengan para evitar la ingestión o que pueda ser usado por equivocación en otras reacciones.

2.4.3. Usos y aplicaciones

Los compuestos de cromo son usados en una gran variedad de aplicaciones industriales, que van desde el electroplateado hasta la inhibición de la corrosión en torres de enfriamiento, en la producción de derivados químicos de cromo, en pigmentos de cromo para texturas y textiles, curtido de pieles y algunas sustancias conservadoras de madera. El principal uso del cromo es en el proceso metalúrgico de ferrocromo y otros productos metalúrgicos, principalmente acero inoxidable, el proceso de curtiduría, de elaboración de ácido crómico y cromatos y en el proceso refractario.

Para tener una mejor idea de la aplicación del cromo, la tabla 2.5 muestra una relación de los compuestos de cromo y sus usos.

Tabla 2.5 Diferentes compuestos de cromo VI y su aplicación.

COMPUESTOS	USOS
Ácido crómico	Galvanoplastia
Dicromato sódico	Curtido de pieles
Trifluoruro de cromo	Mordiente para tejidos
Cloruro crómico	
Sulfato crómico	Colorante de gemas sintéticas
Fluoruro de cromo	Tinción de telas
Dicromato sódico	
Dicromato de sodio	Mordiente
Acetato de cromo	Estampado de textiles
Ión hexavalente	Colorante de vidrio

Los residuos que escapan de las torres de enfriamiento pueden ser una importante fuente de cromo VI en la vecindad de tales plantas; así mismo, hay liberación de este elemento durante la incineración de desechos municipales y en la eliminación de aguas negras y residuos de instalaciones para cromado y refinación de cromita. Los desechos sólidos que contienen cromo VI pueden representar un riesgo al abandonarlos en el basurero, debido a que esta forma de cromo contamina con facilidad las aguas subterráneas.

La producción de acero, la combustión de carbón y petróleo, y la elaboración de sustancias químicas derivadas del cromo emiten la mayor cantidad de cromo que se encuentra en el aire. Las plantas químicas procesadoras de cromo y las refinerías de cromita son las fuentes más importantes de desechos sólidos de cromo.

2.4.4. Contaminación del agua por cromo hexavalente

En cuanto al agua se refiere, excepto en áreas con depósitos sustanciales de cromo, los niveles altos del mismo se incrementan debido a fuentes industriales con la excepción de áreas que contienen depósitos de cromo o que son altamente industrializadas, la mayoría de las aguas de superficie contienen muy bajos niveles de cromo. Las operaciones de

cromado eléctrico, las curtidurías de pieles y la fabricación de textiles son las principales fuentes de contaminación del agua.

Teóricamente, el cromo puede permanecer en un estado hexavalente en el agua con una baja concentración de materia orgánica. En forma trivalente, el cromo formará compuestos insolubles al pH natural del agua, a menos que se encuentre protegido con la formación de complejos.

No se han encontrado datos que indiquen que exista una contaminación significativa de cromo a partir de fuentes naturales, a pesar de catástrofes, como incendios forestales grandes o erupciones volcánicas pueden contribuir a la concentración de cromo en el aire.

Los efluentes industriales (como curtidurías, procesado de cromado) que contienen cromo son emitidos en las corrientes de agua y también al aire. El hecho de que el cromo permanezca hexavalente hasta que llegue al océano depende de la cantidad de materia orgánica presente en el agua. Si la materia orgánica se encuentra presente en grandes cantidades, el cromo hexavalente puede reducirse y el trivalente absorberse en esa materia; si no se absorbe, el cromo trivalente formará complejos polinucleados grandes y que no son solubles. Estos compuestos pueden permanecer en suspensión coloidal y ser transportados como tales al océano, o bien, precipitarse y formar parte de los sedimentos de la corriente. [4]

2.4.5. Legislación

La legislación ambiental se da como respuesta a los efectos perjudiciales de una sustancia sobre organismos humanos, de plantas o animales y es uno de sus fines el regular la actividad industrial y de la sociedad para la preservación del entorno.

En México existen normas oficiales mexicanas que establecen los límites permisibles de contaminantes en aguas. Así, para el caso de las aguas de desecho urbano la NOM-002-SEMARNAT-1996 establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las aguas residuales de origen urbano o municipal para riego agrícola

directo, siendo el límite máximo permisible para cromo total de 0.1mg/l, sin distinción del hexavalente y tomando en cuenta los resultados de una muestra compuesta.

Para el caso específico del cromo VI en aguas, la legislación mexicana establece como límite máximo para agua potable 0.05mg/l en lo que se refiere a efluentes industriales, la norma oficial mexicana NOM-002-ECOL-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales provenientes de la industria, actividades agroindustriales, de servicios y el tratamiento de aguas residuales a los sistemas de drenaje y alcantarillado urbano o municipal, indica como límite de cromo hexavalente 0.5mg/l como promedio diario y de 1mg/l como valor instantáneo. Siendo más específicos en la clasificación industrial, para la industria de acabado metálico, se tienen como límites máximos de cromo hexavalente 0.1mg/l para el promedio diario y 0.2mg/l para el valor instantáneo.

Una propuesta de norma oficial mexicana, contiene los límites máximos permisibles de contaminantes para las descargas de aguas residuales vertidas a aguas y bienes nacionales, con el objeto de proteger su calidad y limitar sus usos, y será de observancia obligatoria para los responsables de dichas descargas. Esta norma no se aplicaría a las descargas de aguas pluviales independientes.

En este proyecto de norma se incluyen los límites máximos permisibles para contaminantes tóxicos y de aprobarse este proyecto los límites permisibles de cromo en mg/l, para las diferentes descargas serían los mostrados en la tabla 2.6.

Tabla 2.6 Límites Permisibles de cromo VI para diferentes descargas, en mg/l.

RÍOS	EMBALSES	AGUAS COSTERAS	SUELO	HUMEDAL
------	----------	----------------	-------	---------

				NATURALES Y ARTIFICIALES								NATURAL					
Uso Público Urbano		Uso en Riego Agrícola		Uso Público Urbano		Uso en Riego Agrícola		Recreación		Esp. Pesquera, Navegación, otros		Estuarios		Uso en Riego Agrícola			
p.m.	p.d.	p.m.	p.d.	p.m.	p.d.	p.m.	p.d.	p.m.	p.d.	p.m.	p.d.	p.m.	p.d.	p.m.	p.d.	p.m.	p.d.
0.5	1.0	1.0	1.5	0.5	1.0	1.0	1.5	0.5	1.0	0.5	1.0	0.5	1.0	0.5	1.0	0.5	1.0

p.d. = promedio diario

p.m. = promedio mensual

2.4.6. Tratamientos para reducción de cromo hexavalente

Algunas alternativas para la remoción del cromo hexavalente de aguas se muestran a continuación, describiendo su proceso, así como las ventajas y desventajas.

2.4.6.1. Reducción del Cr VI a Cr III seguida de coprecipitación alcalina

Los niveles de cromo pueden ser reducidos por precipitación antes de que el agua de desecho sea descargada. Los pasos incluyen reducción del cromo hexavalente al trivalente en un pH ácido, seguidos de precipitación de los hidróxidos a pH de 9.5. El precipitado que contiene cromo y otros metales es entonces recolectado en tanques de sedimentación y dispuesto en un relleno sanitario o incinerado. Esta generación de lodos es una desventaja del método, debido a que las operaciones que involucran rellenos sanitarios y lodos residuales son fuentes potenciales de contaminación de cromo para el suelo y aguas subterráneas.

2.4.6.2. Precipitación con sulfuros

Una de las desventajas de dicho método es que los lodos resultantes se clasifican como residuos reactivos, pero no como tóxicos, además que los sulfuros presentan mayor solubilidad que los correspondientes hidróxidos. Por otro lado tiene la desventaja de que presenta baja sedimentación por lo que hay arrastres en el proceso, además de presentar problemas de malos olores.

2.4.6.3. Precipitación con borohidruro de sodio

El NaBH_4 es un agente reductor fuerte que precipita metales pesados en su forma metálica en condiciones de pH entre 8 y 11, ajustando mediante adición de NaOH. El cromo no puede ser llevado en su forma metálica, pero se logra remover directamente, quien lo reduce a cromo trivalente, para luego ser precipitado como hidróxido, a las condiciones de operación.

2.4.6.4. Osmosis inversa

Este método remueve el cromo hexavalente y los cianuros en forma conjunta, siendo el punto clave la selección de una membrana a nivel comercial que haga que el tratamiento cumpla con las especificaciones, aunque se pueden utilizar sistemas de membranas en serie con el fin de alcanzar dichas especificaciones.

Los requerimientos de espacio son pequeños y las formas de operación requieren de baja demanda de personal y mantenimiento, aunque la mayoría de las desventajas es una elevada inversión inicial del equipo. Los problemas de esta tecnología se presentan en que la operación continua provoca un taponamiento de las membranas. Este es un método principalmente de reuso, sin embargo no es posible la operación indefinida de ciclos de concentración, ya que los contaminantes comienzan a interferir en la disposición y a alterar la calidad de los filtrados. Esto obliga a tener purgas de los concentrados, los cuales, en última instancia, deberán ser evaporados, o bien precipitados químicamente.

2.4.6.5. Intercambio iónico

Una aplicación importante del intercambio iónico es la recuperación de metales valiosos a partir de aguas industriales residuales. Un ejemplo de esto es la recuperación de cromo hexavalente en el agua residual de la industria de cromados con el reciclo del agua tratada. Una de las desventajas es el costo alto de las resinas de intercambio que se utilizan en las columnas del proceso.

2.5. Isotermas de adsorción

La isoterma de adsorción es la relación de equilibrio entre la concentración en la fase fluida y la concentración en las partículas de adsorbente a una temperatura determinada. Para el caso de gases la concentración viene generalmente dada en fracción molar, o como presión parcial. Para líquidos la concentración se expresa habitualmente en unidades de masa, tales como partes por millón. La concentración de adsorbato sobre el sólido viene dada como masa adsorbida por unidad de masa de adsorbente original.

Para saber si un compuesto se va a adsorber en un material adsorbente, se tiene que generar la isoterma de adsorción (ver figura 2.16)

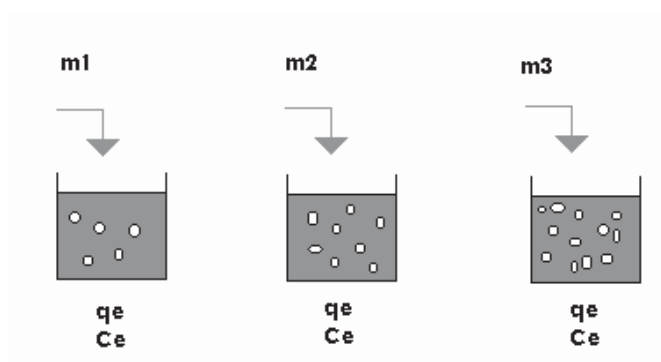


Figura 2.16 Cantidades de adsorbente en una muestra. $m_1 > m_2 > m_3$

Existen diferentes modelos para describir las isotermas de adsorción: de Langmuir, de BET (Brunauer, Emmett y Teller), de Freundlich y lineal. El uso del modelo de Langmuir en esta investigación es por su comportamiento comprobado en la primera fase del proyecto. [10]

Modelo de Langmuir: Es un modelo que considera una sola capa en el adsorbente:

$$q_e = \frac{q_0 C_e}{(k + C_e)} \quad \frac{1}{q_e} = \frac{K}{q_0} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_0}$$

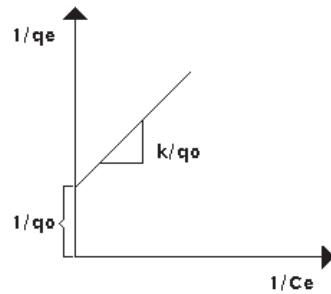


Figura 2.17 Isoterma de Langmuir.

2.6. Sinterización

Un cierto número de materiales se manufacturan en formas útiles mediante un proceso que requiere la consolidación de pequeñas partículas en una masa sólida.

La sinterización es un tratamiento a alta temperatura que hace que las partículas se unan y que de manera gradual se reduzca el volumen del espacio de los poros entre las mismas. Es de uso frecuente en la fabricación de componentes cerámicos así como en la producción de componentes metálicos en la llamada metalurgia de polvos.

Cuando se compacta polvo de un material para obtener una preforma, las partículas de polvo entran en contacto en muchos puntos, aunque con una cantidad significativa de poros entre ellas. Los átomos se difundirán hacia los puntos de contacto a fin de reducir la energía superficial entre las partículas. Si el sinterizado se efectúa durante un tiempo prolongado pueden eliminarse los poros y el material se hace denso. La velocidad de sinterización depende de la temperatura, de la energía de activación y del coeficiente de difusión, así como del tamaño original de las partículas.

El sinterizado es usado para metales y cerámicos avanzados, en estos últimos una vez terminado el proceso, su microestructura queda fija. Los cerámicos avanzados están diseñados para mejorar las propiedades mecánicas a temperaturas elevadas, reduciendo (por el sinterizado como forma de unión) la fase vítrea de la unión cerámica, de bajo punto de fusión.

En los pasos de sinterizado, las partículas se van uniendo como lo muestra la figura 2.18, conforme la temperatura se ha alcanzado y permanece a las condiciones en los que se logran fundir los filosilicatos.

El primer punto muestra la cercanía inicial de las partículas como se ve en la figura 2.18a, en el segundo paso se rompe el limite superficial de cada partícula lo muestra la figura 2.18b, teniendo como relación $\frac{X}{D} < 0.3$, para los momentos que se unen formando un 70-92% de la densidad teórica (DT), figura 2.18c, y el ultimo paso es cuando se presenta $92 > DT$, figura 2.18d.

$$\frac{X}{D} < 0.3$$

$$70-92\%DT$$

$$92 > DT$$

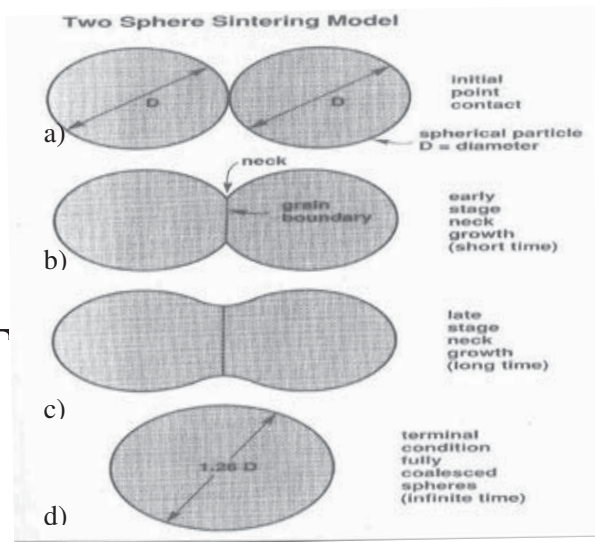


Figura 2.18. Sinterizado de moléculas, comportamiento al momento de unirse.

2.7. Microscopio electrónico de barrido

Para el presente estudio fue utilizado un microscopio electrónico de barrido y emisión secundaria con control de vacío (presión variable) de la marca JEOL, modelo JSM6400. Este sistema emite rayos catódicos mediante emisión termoiónica por el calentamiento de un filamento de tungsteno de manera controlada (radiación β). Estos electrones constituyen una radiación primaria o electrones primarios y pueden ser acelerados mediante una fuerza de atracción ejercida por la diferencia de potencial eléctrico entre el cátodo, donde se encuentra el filamento, y el ánodo, en forma de una

placa perforada en su centro. Los electrones acelerados con una potencial de 20,000 voltios que atraviesan el ánodo, constituyen un haz que puede ser conducido hasta el material de estudio a través de su paso por una columna al vacío, dotada de sistemas electrostáticos y electromagnéticos que lo concentran para reducir su diámetro y le imprimen un movimiento de barrido electrónico, que consiste en el recorrido, punto por punto, y en forma lineal, de un área determinada.

El choque de estos electrones primarios sobre la superficie de la muestra da como resultado la interacción de su energía con los materiales que están siendo bombardeados, originándose diversos tipos de señales que son captados por detectores especiales. Entre estas señales de la superficie de las muestras bombardeadas se encuentran electrones secundarios que proporcionan información sobre su morfología integral, lo que permite reconocer en estas imágenes de electrones secundarios, en el caso de las partículas, su tamaño, su forma, su textura y su aspecto. Para poder lograr esto, este sistema de formación de imagen se basa en la detección y colección de los electrones de cada punto superficial de emisión. Estos electrones son inducidos a un tubo intensificador de imagen como los que se utilizan en las cámaras de televisión, en sincronía con el barrido electrónico del haz primario. Las señales, entonces, son conducidas a un monitor de televisión que genera la reconstitución ampliada en su pantalla, punto por punto, de la imagen electrónica generada por la superficie de la muestra, lo que nos da una imagen de gran detalle y contraste.

Además del sistema mencionado anteriormente, los electrones del haz primario pueden penetrar la muestra un escaso espesor y, al ser desviados por los materiales bombardeados, lo que se denomina dispersión electrónica o retrodispersión, pueden ser atraídos y captados por detectores especiales para los mismos, y construirse otro tipo de imagen (diferente a la descrita en el caso de los secundarios) que se denomina imagen de electrones retrodispersos, lo que nos permite conocer algunas características del interior de la muestra. La caracterización química y morfológica de materia en estado particulado se realiza con el propósito de determinar, por una parte, las características físicas (forma, tamaño, aspecto y textura) y por otra parte, la presencia de elementos o contaminantes específicos como metales, que permitan inferir la composición de las muestras fracturadas, y, de ser posible, destacar la presencia de marcadores específicos de origen.

En lo que se refiere a la caracterización morfológica o física de las partículas, el microscopio electrónico puede revelar detalles de la topografía de la superficie de cualquier material con una claridad y definición que no pueden ser obtenidas con ningún otro medio. Se ha demostrado que este instrumento es capaz de detectar: distribución de potenciales superficiales, fenómenos de luminiscencia superficiales, conductividad subsuperficial, composición superficial y cristalografía, hasta con una resolución de menos de 50nm (0.050 μm) y con una profundidad de foco 500 veces mejor que en un microscopio de luz transmitida (óptico) a ampliaciones equivalentes. (Thornton, 1968; Everhart & Hayes, 1972)

CAPITULO 3

Metodología

3.1. Introducción

El equipo y material empleado en la investigación se describen, así como la forma en que se emplean en cada etapa.

La experimentación se divide en 3 fases:

1. Activación y modificación del material arcilloso.
2. Contaminación de los siguientes tipos de material arcilloso:
 - ❖ Pruebas con arcilla natural.
 - ❖ Pruebas con arcilla activada.
 - ❖ Pruebas con arcilla modificada.
3. Sinterización del material arcilloso.

Los experimentos realizados se basan en el efecto adsorbente de la arcilla natural, activada y modificada. El empleo del MA en valorización (inertizar) posterior del cromo hexavalente por medio de la sinterización. Las pruebas se realizaron con agua que contiene cromo a una concentración conocida y con lixiviados provenientes del relleno sanitario de la Ciudad de Morelia, Mich.

3.2. Material, equipo y reactivos utilizados

Para realizar la parte experimental de esta investigación, primero se determino el equipo necesario para luego empezar con la búsqueda y compra del material, el listado de reactivos se presenta en el anexo 1.

Espectrofotómetro Hach: Se utilizó un espectrofotómetro Hach DR/4000u para la medición de la absorbancia. Los métodos están basados en los registrados en el Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. La reacción del cromo hexavalente, en medio ácido, con la difenil carbacida lo cual da como resultado un complejo coloreado el cual absorbe energía luminosa a una longitud de onda de 540 nm.

Medidor de pH: El pH se obtuvo con un medidor de pH marca Hach, calibrándolo con soluciones estándares de pH 7.0 y pH 4.0.

Agitador de propelas: Algunas pruebas se realizaron con un equipo de 6 vasos y agitadores con propelas tipo pala, con capacidad de 500ml cada uno, de con regulador de velocidad de agitación en revoluciones por minuto que va de 0 a 200 r.p.m. Para la investigación, las pruebas se programaron a 190 r.p.m.

Prensa japonesa: Con capacidad de 5Ton cortas/ft² (70MPa), empleando un dado para lograr tamaños de 50x9mm (largo x ancho).

Horno Kanthal: marca Kanthal Super Rapid High Temperature Furnace, de intervalo de calentamiento de 450 a 1600°C.

Microscopio electrónico de barrido: Equipo Jeol JSM 6400 Scanning Microscope con filamento de tungsteno, con una intensidad de 20KV.

Columnas: tubos de plástico con un diámetro interno de 4.1cm, y altura de la columna de de 30.1 cm.

3.3. Pruebas en columna empacada

Debido a la baja eficiencia (del 10 al 40%), obtenida en las pruebas de jarras, se realizaron corridas en columna empacada con MA natural, activado y modificado a condiciones de operación. Los procesos de activación y modificación del material arcilloso aparecen en el APENDICE 3.

Las pruebas exploratorias en columna empacada permitieron comparar dos tipos de adsorción, la realizada en las pruebas de jarras, cuyo procedimiento industrial es similar con los sedimentadores, y la adsorción en columna, en donde el material adsorbente permanece fijo hasta que se agota su poder de adsorción, para después cambiarlo por

material nuevo, con el material que ha realizado su trabajo adsorbente darle el tratamiento térmico.

3.3.1 Metodología para pruebas exploratorias en columna empacada

En la figura 3.1 se muestra el diseño experimental para estas pruebas, el tamaño del MA con el que se empacaron las columnas fue con tamiz 14-30 con cantidades de 100 gramos natural, MA activado y para MA modificado para cada una de las pruebas.

La muestra de lixiviado es dosificada mediante un sistema de bombeo, usando una bomba de marca Coolerking, con capacidad de 180 GPH, para 127 V y 6 AMPS, el flujo se controla manualmente tres válvulas de globo, lo que permitió una dosificación factible de ser modificada según el experimento a realizar (figura 3.1).



Figura 3.1 Fotografía del sistema experimental para columnas empacadas.

3.4. Metodología para la sinterización del material arcilloso

El MA obtenido de las diferentes corridas en la columna empacada (natural, activado y modificado) fue sometido a secado a una temperatura de 100 °C por el lapso de 24 hr. Después de esto, el MA es pulverizado en malla 100, para posteriormente ser comprimido.

Se empleó una prensa japonesa, figura (3.2a), la fuerza empleada fue de 3 Ton/ft² para formar probetas de 2g de muestra en promedio de cada tipo de MA., para obtener un tamaño de 50x 9 mm (largo x ancho), fig. (3.2b).

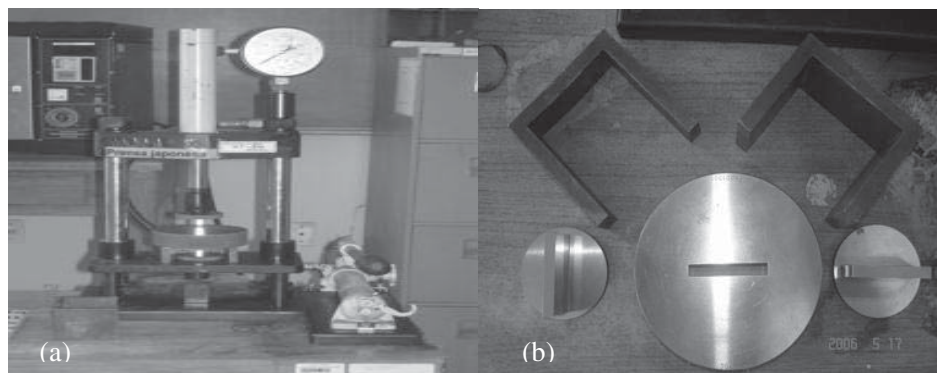


Figura 3.2. sistema de compresión para la obtención de probetas uniformes: a) Prensa Japonesa y b) Dado.

La utilización del equipo es con la finalidad de darle presentación al material arcilloso, el objetivo es el análisis estructural interno.

En el horno Kanthal, figura 3.3, empleado para la sinterización, se manejaron los tiempos de la siguiente manera: 1hr 20min para la estabilización del equipo, la rampa de calentamiento de 100°C/10min, 3hr 30min de proceso y el tiempo necesario para enfriamiento.



Figura 3.3 Horno Kanthal

3.5. Pruebas finales

Se realizaron dos pruebas para conocer las condiciones de salida de las probetas, con la finalidad de saber si liberaron contaminantes, como el cromo +VI.

3.5.1. Prueba de saturación de agua

En esta prueba fueron depositadas las probetas después de retirarlas del horno, se pesaron y fueron depositadas en agua destilada por un periodo de 24hr para cada tipo de MA. Posteriormente se pesaron para conocer el porcentaje de saturación (absorción) que tendrá en función de la diferencia de peso. [12]

$$\%adsorción = \left(\frac{W_2 - W_1}{W_1} \right) * 100$$

W_1 = Peso de la muestra seca después de 24hr en la horno.

W_2 = Peso de la muestra después de sumergida en el agua

3.5.2. Prueba de lixiviación

Esta determinación se realiza de acuerdo a la propuesta de norma oficial mexicana NOM-009-SSA1-1993, Salud Ambiental -Cerámica Vidriada - Métodos de prueba para la determinación de plomo y cadmio solubles. [11]

La prueba se realizó con ácido acético glacial al 4% en volumen, dejando reposar las muestras por un periodo de 24hr en la solución de ácido acético glacial; después de esto la determinación de cromo VI se realizó en el espectrofotómetro Hach.

La preparación de la solución se realizó con un volumen de ácido acético glacial con 24 volúmenes de agua. Las muestras son sumergidas en la solución y se dejan reposar 24hr y tapadas.

3.5.3. Microscopio electrónico de barrido

El análisis micrográfico fue realizado con un microscopio Jeol JSM 6400 con filamento de tungsteno a una intensidad de 20KV y un acercamiento de 500 μ m para los electrones primarios y los dispersados.

La preparación de las muestras fue partir de las muestras fracturadas y pulidas, para introducir las muestras al equipo es necesario cubrirlas con una solución de cobre para conferirle conductividad al material cerámico.

CAPITULO 4

Resultados y discusión

Los resultados de las diversas columnas empacadas se presentan a continuación, se realiza para MA activada y modificada. Se determinaron para el caso del lixiviado el pH, los sólidos suspendidos totales, la conductividad, temperatura, absorbancia y su correspondiente concentración.

Cada una de las pruebas se realiza con 100g en la columna, con flujo continuo de 5ml/min, y pruebas en el lixiviado después de pasar por la columna fueron de pH, conductividad, sólidos suspendidos totales (SST), conductividad, temperatura, absorbancia/concentración, con la finalidad de saber la rentabilidad de cada tipo de MA se calcula el porcentaje de remoción.

Para el caso de MA natural no se realizaron los experimentos debido a la baja adsorción presentada durante la fase experimental de prueba. [10]

4.1. Resultados curva de calibración de cromo hexavalente

La curva de calibración se genera a partir de soluciones de diversas concentraciones de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$), tomando como referencia el límite que maneja la norma NMX-AA-044-SCFI-2001 que es de 4ppm, la técnica se presenta en el apéndice 2 y los cálculos correspondientes para cada uno de sus puntos.

4.2. Caracterización del contaminante lixiviado a tratar

El MA se contaminó con lixiviado proveniente del relleno municipal de la ciudad de Morelia, Mich., observándose las siguientes condiciones, las cuales son indicadas en la tabla 4.1.

Bajo estas condiciones se trabajó en las columnas empacadas, tanto activadas, como modificada.

Tabla 4.1 Caracterización de lixiviado.

	Medición	Unidad
Concentración	121.997	Ppm
pH	8.69	
Temperatura	19	° C
Conductividad	290	Ohms
SST	148	ppm

4.3. Experimentación con columnas empacadas con material arcilloso

La utilización de columnas empacadas, es con la finalidad de simular su comportamiento en el suelo donde se emplearía este MA como barrera reactiva.

4.3.1. Columnas empacadas de material arcilloso activado

La contaminación se realizó a temperatura ambiente con el lixiviado dejando de aplicarse éste cuando el color de la muestra problema no cambia. La siguiente tabla presenta la variación de porcentaje de remoción de cromo hexavalente.

Tabla 4.2 Porcentaje de remoción con MA activado.

tr, min.	Volumen de muestra, ml	Conc. de Cr VI, ppm	% Remoción	pH
0	0	121.996	0.00	8.69
65	50	7.806	93.60	3.21
67	100	89.205	26.88	8.53
69	150	117.281	3.865	8.54

72	200	120.982	0.832	8.88
74	250	121.001	0.813	8.1
76	300	121.554	0.363	8.67

La variación de porcentaje de remoción con el tiempo de residencia es muy marcada por la reactividad del contaminante con la acidez del MA activado, denotando que el mejor porcentaje de remoción, 93.6%, se dará cuando ocurra el primer paso del contaminante por el MA. La disminución de adsorción es debida a la saturación, 0.363%, tanto con contaminantes inorgánicos (Cromo +VI) como orgánicos, estos últimos en su mayoría, provocando que después de este periodo el contaminante pase por la barrera sin ser tratado por el material. La figura 4.1 proyecta este comportamiento, el tipo de tratamiento MA activado es directamente influenciado por el pH, mostrado por la tabla 4.2, cambiando a una alcalinidad en el experimento no permitiendo remover más contaminante, cuando la arcilla activada pierde su acidez.

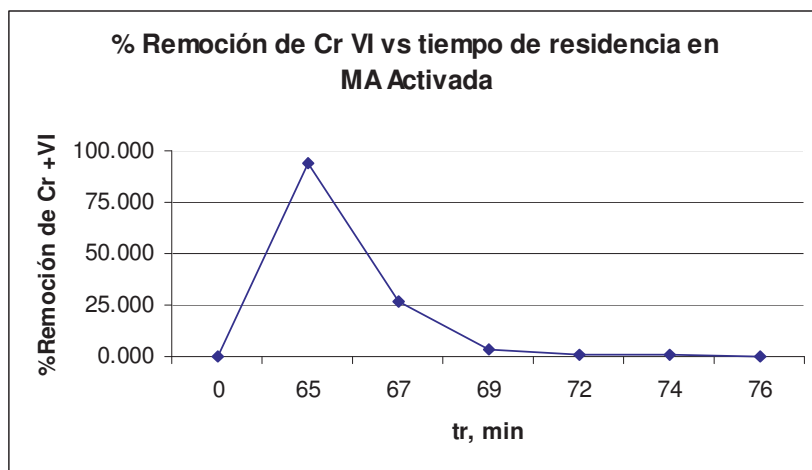


Figura 4.1 Remoción de Cr +VI con columna empacada de MA activado

4.3.2. Contaminación de columna empacada con material arcilloso modificado

La metodología para la contaminación es similar al experimento anterior. La tabla 4.3 presenta los resultados con el tipo de MA modificado se presentan a continuación. La metodología de modificación del MA se presenta en el apéndice 3.

Tabla 4.3 Porcentaje de remoción con MA Modificado.

tr, min.	Volumen de muestra, ml	Conc. de cromo, ppm	% Remoción	pH
0	0	121.997	0	8.69
63	20	8.387	93.126	4.72
94	40	7.443	93.899	5.07
101	60	10.998	90.985	7.42
105	80	66.933	45.136	8.52
107	100	93.485	23.371	8.84
108	130	98.781	19.029	8.60
109	160	110.824	9.158	8.52

Es clara la diferencia con respecto al MA activado: 1) tiene un porcentaje más alto de remoción, de 93.899%; 2) la vida media es aún mayor, basándose en el volumen tratado; y 3) el MA permite un paso más rápido debido a que no se degrada superficialmente, es decir, no se presenta tanta pulverización debida al tratamiento con el ácido sulfúrico.

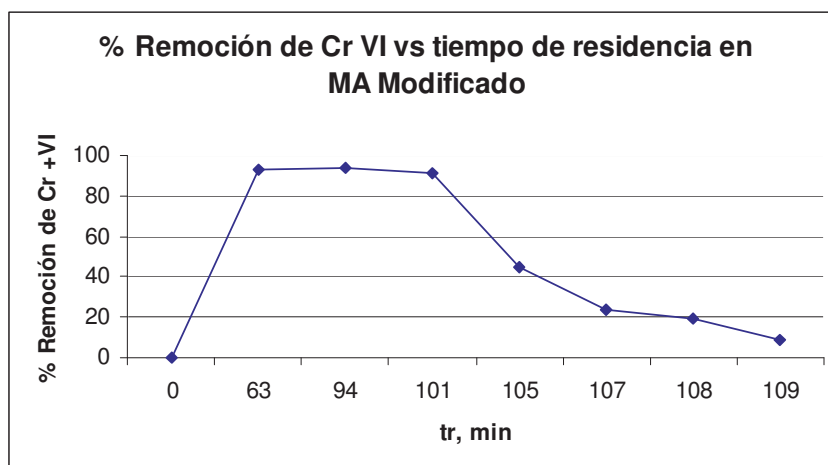


Figura 4.2 Remoción de Cr+VI con columna empacada con MA modificado

La figura 4.2 demuestra el comportamiento de la vida del MA modificado, acentuando que el tratamiento con cloruro de cetilpiridinio es más selectivo con relación al metal que se desea retirar y que la presencia de materia orgánica no interfiere al momento de la adsorción, una peculiaridad mas es que dicho tratamiento disminuye considerablemente el color, es decir el contaminante tiene un color negro y al paso por la columna empacada salio incoloro (en los porcentajes de remoción más altos).

4.4. Sinterizado del material arcilloso

Después del tratamiento en las columnas empacadas los MA fueron secados a una temperatura de 80°C, para retirar la humedad y poder pulverizar tamizando el material arcilloso, según se explica en el capítulo anterior.

El experimento donde el MA es contaminado por dicromato de potasio se realiza en exceso para conocer los efectos del cromo mas allá de lo superficial, contaminando el MA con una solución de 100ppm de $K_2Cr_2O_7$. la contaminación de las demás muestras se realiza con el lixiviado proveniente del relleno sanitario.

Posterior al secado las probetas, por medio de la prensa japonesa, se realizaron y se presentan en la figura 4.3 antes del tratamiento térmico.

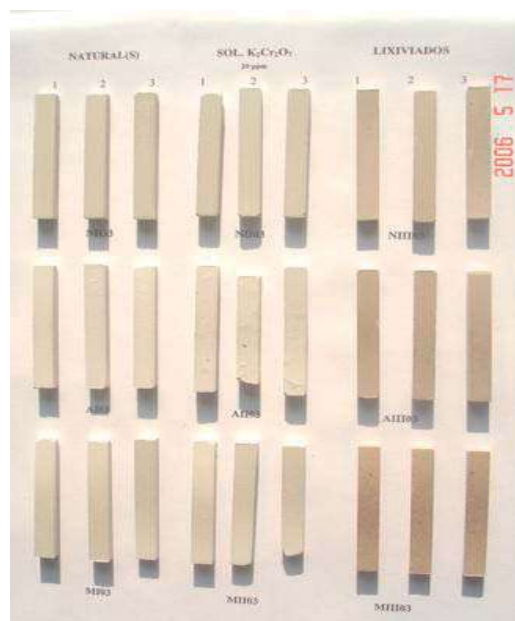


Figura 4.3 Probetas antes sinterizado

El MA en esta etapa de proceso se presentó muy frágil, se aprecian fracturas en las piezas, claro que esto no afecta la disposición final del material. Las muestras se pesan para conocer la diferencia que existe entre la probeta compactada y la tratada térmicamente.

La etapa de sinterización realizada en el horno Kanthal a una temperatura de 1100°C modificó la estructura interna del MA, provocando una mayor rigidez del material, lo cual le dio mayor estabilidad a la fractura. La figura 4.4 presenta las probetas después del tratamiento.

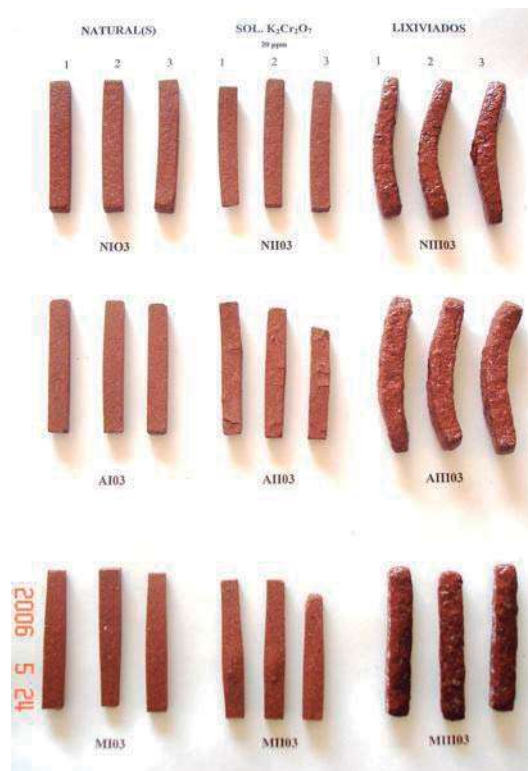


Figura 4.4 Probetas sinterizadas

La variación de propiedades es marcada, el cambio de volumen en material arcilloso contaminado solución de $K_2Cr_2O_7$ se contrae y se expande en los que contienen lixiviado. La expansión es debida a la cantidad de orgánicos, presentes los cuales vuelven más poroso el MA sin importar si es natural, activada o natural. Lo que hace pensar que la presencia de orgánicos en el interior de las probetas, en el momento de calentamiento, forma gases por la combustión de los orgánicos produciendo la porosidad en la probeta. El cambio de color en la probeta es debido a la presencia de hierro en la estructura de la arcilla, 2.5%, suficiente para dar este color. La manera en que se adsorbe el cromo superficial no da lugar a cambio de color amarillento, sólo en las probetas previas al tratamiento térmico.

El resultado de la sinterización se muestra altamente adecuado para permitir una disposición inerte de nuestros contaminantes, metales pesados como cromo hexavalente. El experimento se realiza en los casos de MA natural, activada y modificada, para conocer los diferentes efectos de los materiales en el proceso, se realizó un análisis por microscopio

electrónico de barrido, electrones secundarios y retrodispersado, por medio de los cuales se visualizara la topografía y luminiscencia de los diferentes compuestos electrónicamente más densos de los materiales arcillosos tratados.

4.5. Pruebas finales

Lo realizado en esta fase ubicará la presencia del contaminante (cromo hexavalente), en el material base (arcilla natural, activada y modificada), para ello se visualiza por medio de análisis por medio del microscopio electrónico de barrido, generando un panorama más amplio de la manera en cómo se realiza la valorización. Posteriormente, se comprueba la capacidad de adsorción de la arcilla después de tratamiento térmico. La prueba de lixiviación es determinante, permite conocer la liberación del contaminante (cromo VI).

4.5.1. Porcentaje de absorción de H₂O en el material arcilloso

La siguiente tabla 4.4, compara el porcentaje de adsorción para cada tipo de material arcilloso, después del sinterizado.

La figura 4.5 representa los niveles que el MA absorbió de agua, los cuales son muy bajos para todos los tipos de muestras, indican que la conductividad hidrostática disminuye considerablemente al momento de someter los MA a tratamiento de sinterizado. Para el caso particular de MA modificado contaminado con lixiviado se obtuvo el menor porcentaje de absorción, 1.8875%, lo que permite ver la vitralización que sufre el MA.

Tabla 4.4 porcentaje de adsorción en el MA según su contaminado y tratamiento.

Tipo de material arcilloso	Tipo de contaminante empleado	% Adsorción de H ₂ O
	Sin Contaminar	3.751
Natural	K ₂ Cr ₂ O ₇	2.8985
	Lixiviado	2.4938
	Sin Contaminar	4.7547
Activada	K ₂ Cr ₂ O ₇	4.7731
	Lixiviado	4.8794

	Sin Contaminar	4.0536
Modificada	K ₂ Cr ₂ O ₇	4.3909
	Lixiviado	1.8875

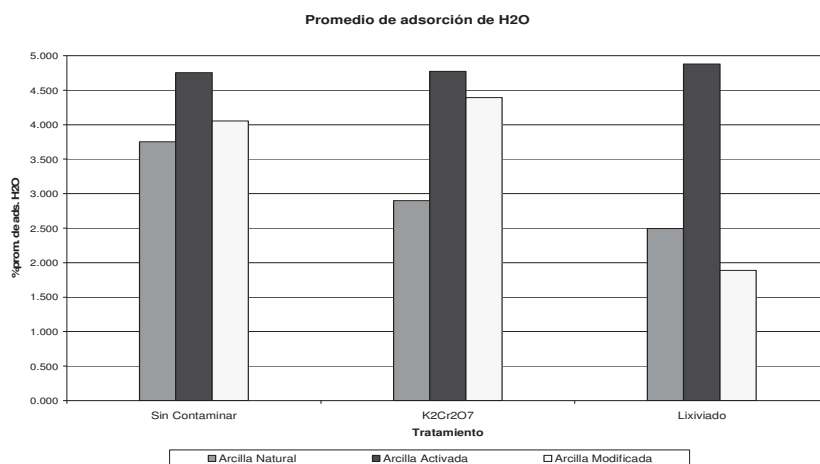


Figura 4.5. Análisis de porcentaje de adsorción en los diferentes materiales arcillosos.

4.5.2. Pruebas de lixiviación

Las pruebas se realizaron con el material que sale del tratamiento térmico, sumergiendo en la solución de ácido acético glacial al 4%. Por medio del análisis de lixiviación se determinó la concentración de metales pesados que se liberan, en especial el Cr +VI, del MA bajo tratamiento térmico por medio del espectrofotómetro. Bajo estas condiciones se observaron muy bajas concentraciones.

4.5.3. Resultados de análisis con microscopio electrónico de barrido

4.5.3.1. Experimento con material arcilloso natural

El análisis de las muestras por medio del microscopio permite ubicar los puntos donde la presencia del contaminante metálico es mayor.

A. Sin contaminación

Las micrográficas muestran el MA arcilloso en su estado de obtención de la mina Agua Blanca, sólo se trato térmicamente pero no se contaminó por ninguno de los dos

tipos de contaminante ni se le aplica ningún tratamiento para que aumente su área específica para tener mayor grado de adsorción, es bueno aclarar que este material es la base en todos los experimentos, que las diferencias se deberán obtener comparando este MA con los demás presentados. La figura 4.6 presenta la micrografía de secundarios inciso b) y dispersión electrónica inciso a).

La porosidad del MA natural permite ver en esta muestra producto de la cantidad de agua ocluida en la muestra ocasionando las pequeñas grietas con el tratamiento térmico, es decir, a la ruta de calentamiento seguida, lo cual sería conveniente que sea más lenta.

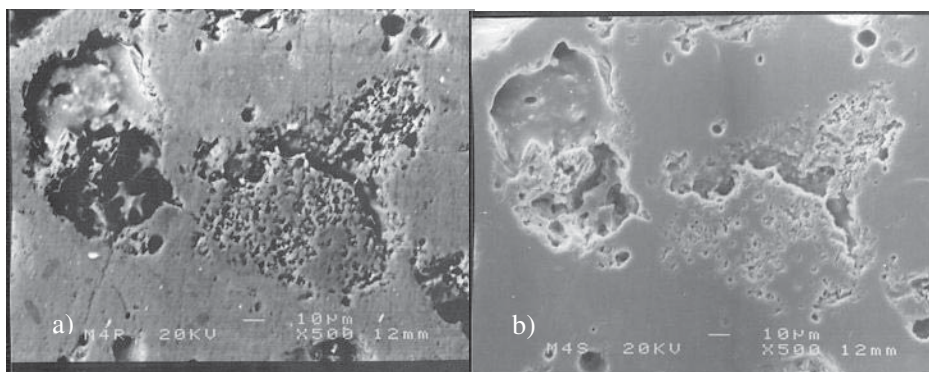


Figura 4.6. Análisis Micrográfico de MA natural, sin contaminar: a) Retrodispersado y b) secundarios.

B. Contaminado con dicromato de potasio

La presencia de mayor grado de porosidad es evidente que va aumentando en función del contaminante presente en el MA base, aunque este sea mineral, con los porcentajes de remoción tan bajos obtenidos en el MA natural se refleja en la siguiente micrografía, la presencia del Cr +VI es denotada por la luminiscencia presentada al contraste con el análisis micrográfico de secundarios figura 4.7b. Donde los puntos más oscuros reflejan los compuestos de mayor densidad electrónica, que lo refleja el análisis micrográfico de retrodispersado figura 4.7a.

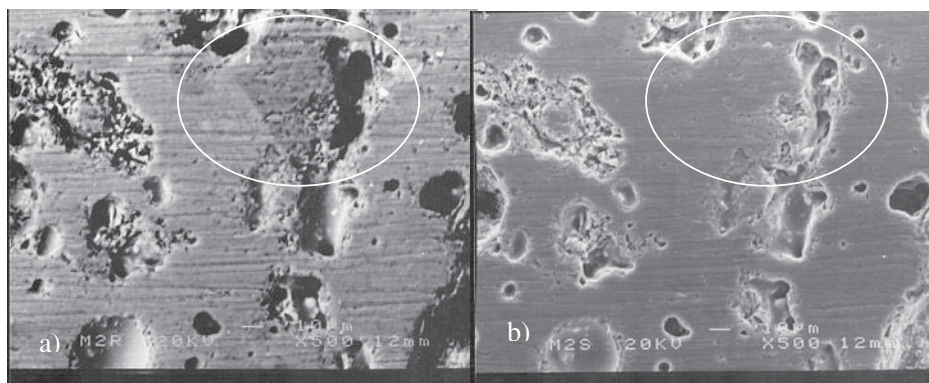


Figura 4.7 Análisis Micrográfico para MA Natural, contaminada con dicromato de potasio: a) retrodispersado y b) secundarios.

C. Contaminación con lixiviados

En este experimento la presencia de los contaminantes orgánicos de los lixiviados producen la alta porosidad, la diferencia de tonalidad es pequeña no obstante denota mayor densidad electrónica, figura 4.8a para análisis de retrodispersado, los cuales suponen la presencia de metales pesados. Partiendo de la topografía revelada por el análisis de electrones primarios, figura 4.8b, y comparada con las zonas similares de dispersión electrónica revelan los puntos claros, siendo sales producto del tratamiento térmico.

No se esperaban buenos resultados considerando que el MA natural no tiene un alto porcentaje de adsorción, menor al 53%.

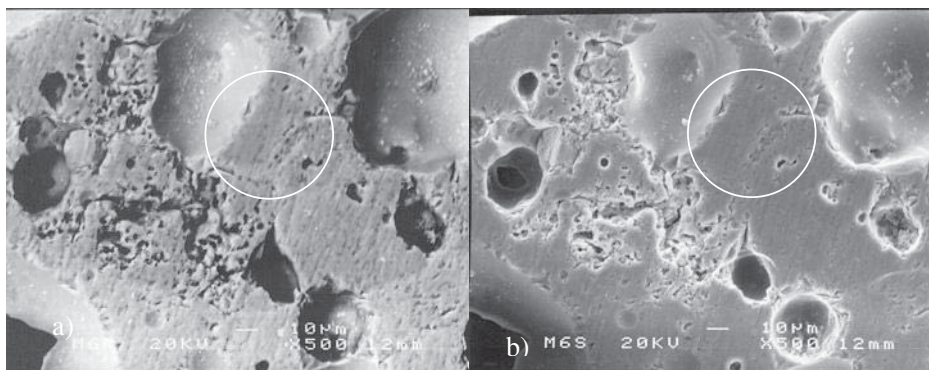


Figura 4.8. Análisis Micrográfico de MA natural, contaminada con lixiviado: a) Retrodispersado y b) secundarios.

4.5.3.2. Experimento material arcilloso activado

A. Contaminado con dicromato de potasio

La adsorción es más alta para este tipo de tratamiento, alrededor del 70% a condiciones ambientales. Para el caso de la figura 4.9a, micrografía de retrodispersado, se logra ver las densidades electrónicas más altas, la concentración de sales es mayor y refleja que la distribución en el MA no es muy uniforme. En estas micrografías los círculos mayores son metales pesados, cromo hexavalente, y los menores son las sales de potasio depositadas. La porosidad se presenta poco debido a que la contaminación es por medio de una solución mineral, lo que produce son granulaciones sobre la superficie de la muestra, mostradas en la figura 4.9b.

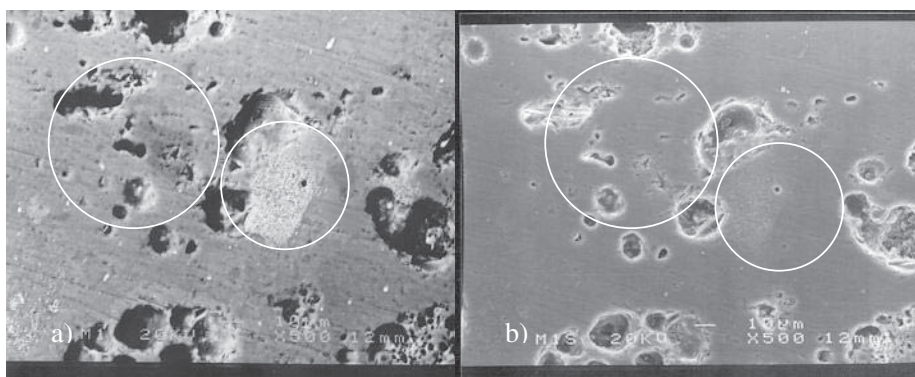


Figura 4.9. Análisis Micrográfico de MA Activada, contaminada con dicromato de potasio: a) Retrodispersado y b) secundarios.

B. Contaminación con lixiviados

En este experimento el lixiviado produce mayores áreas con porosidad, la zona para la visualización topográfica (micrografía de secundarios), figura 4.10b, no obstante que la acidez del MA activada reacciona con los orgánicos que entran en contacto, de igual manera las zonas más oscuras también se presentan en mayor cantidad debido a que no sólo se tiene un tipo de contaminante altamente denso, lo cual presenta la micrografía de dispersión electrónica en la figura 4.10a.

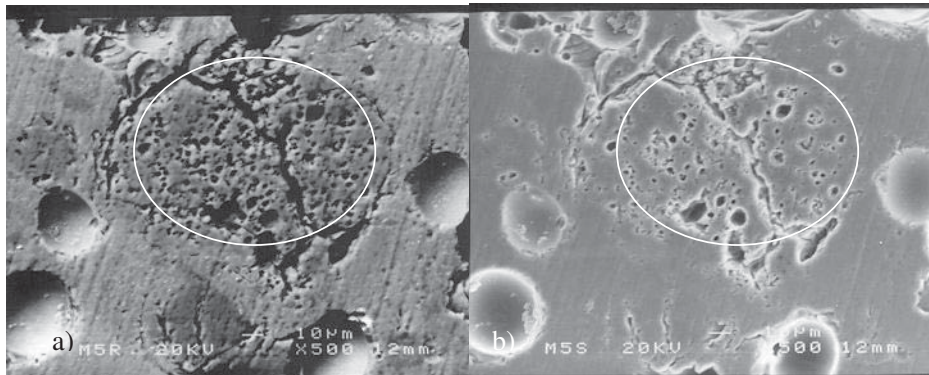


Figura 4.10. Análisis Micrográfico de MA Activada, contaminada con lixiviado:
a) Retrodispersado y b) secundarios.

4.5.3.3. Experimento con material arcilloso modificado

A. Contaminado con dicromato de potasio

Para este experimento las densidades se presentan de particular manera, el MA modificado tiene una mayor capacidad de adsorción, arriba del 70% a temperatura ambiente, pues se aprecia sobre la superficie de las cavidades del MA modificado y una mayor distribución de contaminante, reflejado por la dispersión electrónica, figura 4.11a, al parecer es debido al intercambio que realiza con el cloruro de cetilpiridinio, denota la selectividad del material modificante. Los electrones primarios, figura 4.11b, revelan la porosidad característica del material arcilloso.

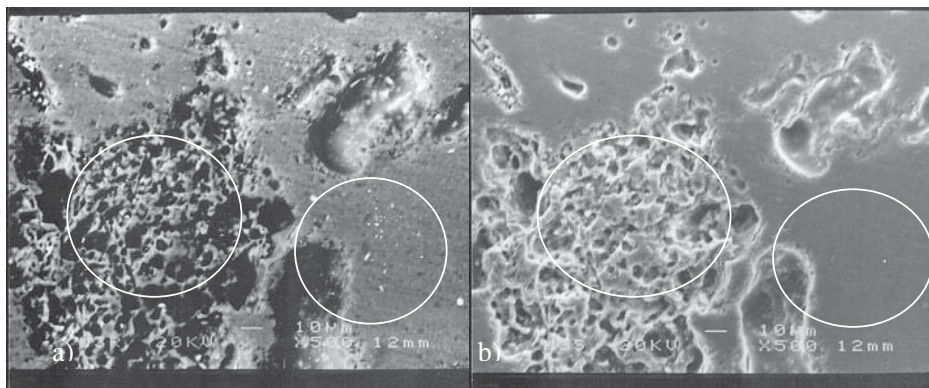


Figura 4.11. Análisis Micrográfico de MA Modificada, contaminada con dicromato de potasio: a) Retrodispersado y b) secundarios.

B. Contaminación con lixiviados

Para esta parte del experimento la porosidad es más alta debido a la contaminación con material orgánico, análisis de micrografía de secundarios figura 4.12b, la distribución con mayor uniformidad de los materiales con densidad electrónica elevada encontrada dentro de este tipo de contaminante. La micrografía de retrodispersado, figura 4.12a, revela esta uniformidad.

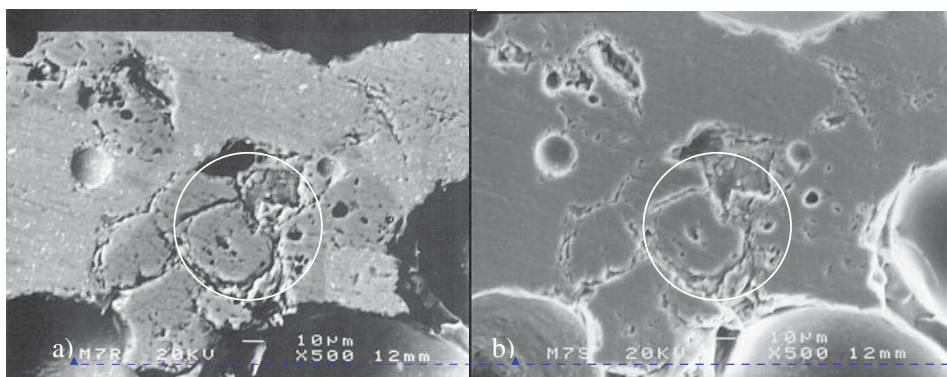


Figura 4.12. Análisis Micrográfico de MA Modificada, contaminada con lixiviado: a) Retrodispersado y b) secundarios.

Con formato: Color de fuente: Blanco, Español (México)

Con formato: Color de fuente: Blanco, Español (México)

CAPITULO 5

Conclusiones y recomendaciones

5.1. Conclusiones

La parte fundamental de cada experimento consiste en lograr inertizar los materiales contaminantes empleados para la investigación, máxime en la aplicación del experimento al campo de análisis, contaminantes presentes en los lixiviados del relleno sanitario.

El empleo de los MA activados se obtiene un porcentaje de remoción alto (93.601%), no obstante el tiempo de residencia no es muy bueno, debido a que la mayor retención es al primer paso del contaminante por la columna empacada, limitante para su empleo en periodos más altos de contacto de contaminante con el material arcilloso activado.

La adsorción en el MA de los metales pesados da buenos resultados en lo experimentos de columna empacada con MA modificado obteniendo un alto porcentaje de remoción, del 93.899%, con un buen tiempo de residencia, dando oportunidad al empleo por periodos más largos de contacto entre contaminante (lixiviado) y material arcilloso modificado, debido a que su porcentaje de remoción va decreciendo paulatinamente.

El empleo posterior del material arcilloso proveniente de las columnas empacadas es sinterizado para la inertización de los contaminantes, da una prospectiva alta de la ruta seguida, debido a que en estas condiciones finales el material no es liberado, además la disposición final del material se pretende sea en el hormigón para la construcción, lo que permitiría el estado inerte de los contaminantes, retirando del medio ambiente, donde puede causar más daño el cromo hexavalente.

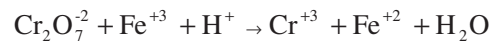
La parte fundamental es la protección ambiental y la remoción de los contaminantes que se infiltraran en el área donde se encuentra el relleno sanitario, ocasionando la contaminación del manto acuífero ubicado bajo superficie, no obstante el entorno se deteriora causando pérdidas ambientales irreversibles.

Como respuesta a los diversos tratamientos para remover el cromo hexavalente, tiene una mejora económica, la cual puede permitir una consideración en su aplicación.

5.2. Recomendaciones

5.2.1. Para trabajos posteriores, es conveniente analizar con más detalle lo que corresponde al MA activado, debido a la capacidad del cromo hexavalente para reducirse a cromo trivalente en presencia de sulfato ferroso, basándose en que la activación del material

arcilloso se lleva a cabo con H_2SO_4 y la presencia de Fe_2O_3 , la reducción se presenta como lo muestra la ecuación:



5.2.2. Para el caso donde el material arcilloso es contaminado con contaminante orgánico (lixiviado), es necesario controlar la ruta de calentamiento, debido al desprendimiento de gases que producen el alto grado de porosidad.

CAPITULO 6

Proyección a trabajos futuros

6.1. El manejo de columnas empacadas brinda información amplia, no obstante se requiere realizar pruebas para trampas reactivas, y lograr una visión de escalabilidad del material arcilloso.

6.2. La predisposición natural del MA para adsorber contaminantes orgánicos como inorgánicos recomienda que al ser utilizado como barrera el MA natural y MA modificado se emplee por capas cuando sea empleada en el subsuelo, para retirar los contaminantes orgánicos y poco tóxicos con MA natural, y lograr una mejor utilización de la capacidad selectiva de material arcillo modificado en la remoción de cromo hexavalente u otros contaminantes como plomo, cadmio, arsénico, etc.

Bibliografía

[1] Gobeia Hernández Javier. “Modificación y Caracterización de una Arcilla Pilareada con Magnesio y Aluminio para fines Catalíticos”. Tesis de Licenciatura en Ing. Química. UMSNH, Junio de 1999.

[2] Cervantes Martínez Maria Elena. “Caracterización y Propiedades de las Arcillas del estado de Michoacán para Aplicaciones Industriales”. Tesis de Licenciatura en Ing. Química. UMSNH, Octubre de 1997.

[3] Mercedes Suárez Barrios, Emilia García Romero. Documento WEB “Las arcillas: propiedades y usos” Universidad Complutense (Madrid), Universidad de Salamanca.

[4] Vázquez Ana L. Tesis de Maestría en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Ambiental. ITESM Campus Monterrey, Monterrey, Nuevo León, 1997.

[5] Martínez Cinco Marco Antonio. Tesis de Maestría en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Ambiental. “Evaluación de Arcillas Activadas, Zeolita Natural y Zeolita Modificada para la Remoción de Color en Efluentes provenientes de la Industria Textil” ITESM Campus Monterrey, Monterrey, Nuevo León, Junio 1999.

[6] Villamar, R. (1996), “Hoja técnica de propiedades de la arcilla bentonítica activada Floxet BCA” 1996, pp. 1 Monterrey, N.L.

[7] Zhu, L Zhong, Li, Yimin y Zhang, “Sorption of organobentonites to some organic pollutants in water”, Environmental Science & Technology, Vol. 31, No. 5

[8] Mittal, Atul K. y C. Venkobachar, “Sorption and desorption of dyes by sulfonated coal”, Journal of Environmental Engineering, vol. 119, No.2, March-April, 1993.

[9] Besoain, Eduardo, “Mineralogía de arcilla de suelo”, Instituto interamericano de cooperación para la agricultura, San José Costa Rica, 1985.

[10] Prado Atrian Leslie. Tesis de licenciatura en ingeniería química. “Remoción de cromo hexavalente con arcillas naturales, activadas y modificadas”. UMSNH, abril del 2005.

[11] http://...//Informe_2004sepulveda.

[12] Annual book of ASTM standards. Section IV, construction, vol. 04.05. Junio del 2001.

[13] Méndez Novelo Roger Iván. “Influencia del material de cubierta en la composición de los lixiviados de un relleno sanitario”. Artículo Ingeniería 6-2 (2002) 7-12.

[14] Lesley Smart y Elaine Moore. “Química del estado sólido, una introducción”. Addison-Wesley Iberoamericana. Wilmington, Delaware, E.U.A. 1995.

Apéndices y anexos

Apéndice 1. Isotermas de adsorción.

Para la experimentación en esta fase de la investigación, la capacidad de adsorción es obtenida de las isotermas de Langmuir, para el MA activado y modificado a condiciones de 20°C y pH ácido.[10]

A. Material arcilloso activado

Tabla A.1.1. Resultado de la determinación de la adsorción en MA activado a 20°C.

1/qe	1/Ce
386,177628	0,70895938
1076,20811	0,82478644
1647,82658	1,03551815
2195,48304	1,23208004
2903,29159	1,79974717

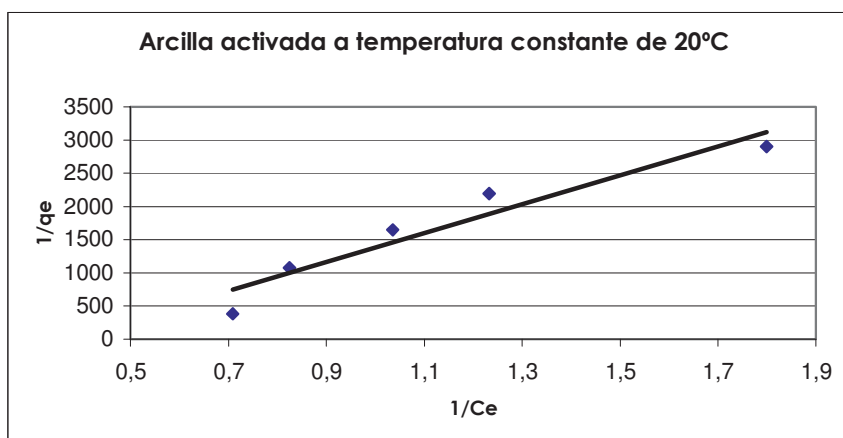


Figura A.1. 1 Isoterma de Langmuir: Arcilla activada a temperatura constante de 20°C y pH ácido.

B. Material arcilloso modificado

Tabla A.1.2. Resultado de la determinación de la adsorción en MA Modificado a 20°C.

1/qe	1/Ce
150,285768	0,49905105
240,698959	0,5200975
317,502738	0,55701165
438,596472	0,58139538
565,863016	0,58732867
635,300686	0,6101604

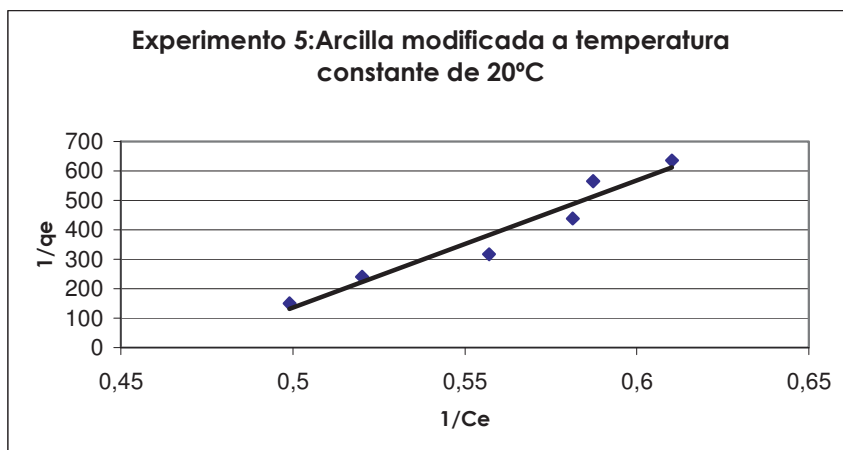


Figura A.1.2 Isoterma de Langmuir: Arcilla modificada a temperatura constante de 20°C y pH ácido.

Apéndice 2. Curva de calibrado

En este apartado se detalla cómo se preparó la curva de calibración para cromo hexavalente, así como los pasos a seguir para la conversión de la absorbancia a concentración.

Procedimiento para obtener la curva de calibración:

- 1) Preparación de la solución madre: disolver 141.14 mg de $K_2Cr_2O_7$ anhidro, en agua y aforar a 1 litro. Cada ml. equivale a $50\mu g$ de Cr^{+6} .
- 2) Solución patrón de cromo: tomar 10 ml. de solución madre y aforar a 100ml. Cada ml. equivale a $5\mu g$ de Cr^{+6} .
- 3) Solución de difenil carbacida: disolver 0.25g de 1,5, difenil carbacida en 50ml de acetona.
- 4) Encender el espectrofotómetro y ajustar a una longitud de onda de 540 nm.
- 5) Preparación de la curva de calibración: medir volúmenes de la solución patrón en un intervalo de 2.0 a 10ml y transferirlos a matraces aforados, previamente etiquetados, agregar 2ml de ácido sulfúrico, 5 gotas de ácido fosfórico y 2ml de difenil carbacida, aforar con agua destilada, mezclar bien y dejar reposar 10 min. para que aparezca el color.
- 6) Preparación del blanco: es una solución para calibrar el espectrofotómetro la cual se prepara igual que las soluciones del inciso 5, pero sin solución patrón, ya que se trata de eliminar la absorbancia que pudieran tener los reactivos agregados al cromo hexavalente.

Tabla A.2.1 Relación Concentración vs. Absorbancia para generar Curva de Calibración.

Volumen (ml)	absorbancia	Concentración (ppm)
-----------------	-------------	------------------------

2	0,098	1,98669202
4	0,203	3,9765526
6	0,315	6,1121673
8	0,409	7,89290241
10	0,521	10,0285171

Nota: Blanco = 0.052

PM $K_2Cr_2O_7$ = 294.181 g /mol.

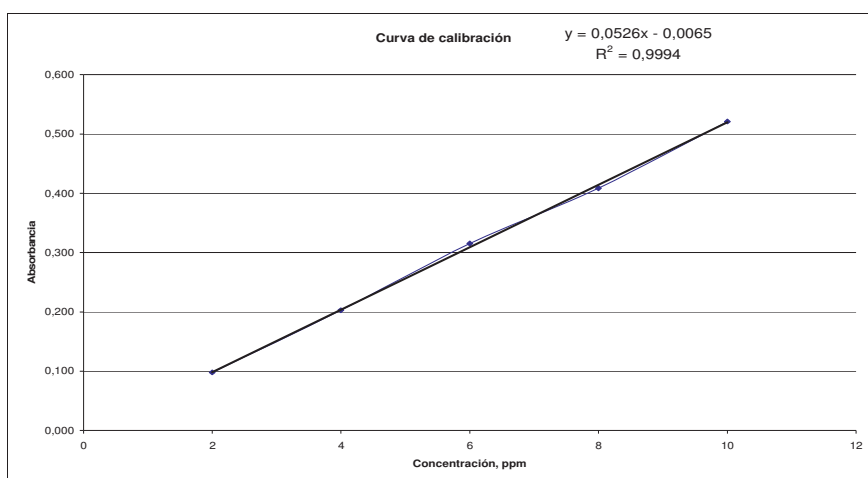


Figura A.2.1 Curva de calibrado para Concentración vs. Absorbancia.

Conversión de absorbancia a concentración en ppm.

$$2 \text{ ml} \left| \frac{50 \mu\text{g Cr}^{+6}}{1 \text{ ml}} \right| = \left| \frac{100 \mu\text{g}}{100 \text{ ml}} \left| \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ L}} \right| \left| \frac{1 \text{ mg}}{1000 \mu\text{g}} \right| \right| = 1 \text{ ppm}$$

$$4 \text{ ml} \left| \frac{50 \mu\text{g Cr}^{+6}}{1 \text{ ml}} \right| = \left| \frac{100 \mu\text{g}}{100 \text{ ml}} \left| \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ L}} \right| \left| \frac{1 \text{ mg}}{1000 \mu\text{g}} \right| \right| = 2 \text{ ppm}$$

$$6 \text{ ml} \left| \frac{50 \mu\text{g Cr}^{+6}}{1 \text{ ml}} \right| = \left| \frac{100 \mu\text{g}}{100 \text{ ml}} \left| \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ L}} \right| \left| \frac{1 \text{ mg}}{1000 \mu\text{g}} \right| \right| = 3 \text{ ppm}$$

$$8 \text{ ml} \left| \frac{50 \mu\text{g Cr}^{+6}}{1 \text{ ml}} \right| = \left| \frac{100 \mu\text{g}}{100 \text{ ml}} \left| \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ L}} \right| \left| \frac{1 \text{ mg}}{1000 \mu\text{g}} \right| \right| = 4 \text{ ppm}$$

$$10 \text{ ml} \left| \frac{50 \mu\text{g Cr}^{+6}}{1 \text{ ml}} \right| = \left| \frac{100 \mu\text{g}}{100 \text{ ml}} \left| \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ L}} \right| \left| \frac{1 \text{ mg}}{1000 \mu\text{g}} \right| \right| = 5 \text{ ppm}$$

Apéndice 3. Secuencia de activación y modificación del material arcilloso

A.3.1 Proceso de activación de la arcilla

Proceso propuesto por Kirk: La tierra triturada se mezcla con una solución al 3.5% de Ácido Sulfúrico para formar una papilla, la proporción aproximada de la solución es 35 % de peso total de la arcilla. Después se trata la mezcla con vapor vivo a temperatura de 93 – 99°C durante 5 a 6 horas. La mayor parte del ácido se consume durante este tiempo y la mezcla tratada se vierte en agua limpia y después se lava en un filtro prensa, o en un sistema de espesamiento con el propósito de eliminar las sales formadas y el exceso de ácido. [5]

Una vez activado el material, con ácido sulfúrico que tiene como finalidad la descomposición parcial de las arcillas para aumentar su capacidad de adsorción ya que remueve algunos iones octaédricos de aluminio, hierro y magnesio, con lo que resulta una partícula altamente cargada y saturada con iones hidrógeno, lo que las convierte en arcillas factibles de decolorar soluciones (Mickelson, 1966).

A.3.2. Proceso de modificación de la arcilla

Para la modificación de la arcilla se siguió el método que se menciona a continuación:

Esta técnica consiste en lograr una suspensión de 50 g de arcilla natural en 1lt de agua destilada y agregar 25 g de cloruro de cetilpiridinio, manteniendo la suspensión en agitación durante 5 hrs., para posteriormente dejarla reposar por un periodo de 24 hrs. Después, las arcillas se lavan varias veces hasta eliminar el exceso del agente modificante y se seca en la estufa a 100 °C por 12 hrs.

Apéndice 4. Análisis por difracción de rayos X, método de polvo

El análisis de difracción de rayos X es el método usual para determinar la estructura de un cristal; sin embargo, este método indica la estructura promedio de un cristal: en el caso de estructuras puras, relativamente libre de defectos, ésta es una buena herramienta, pero en el caso de estructuras de compuestos no estequiométricos y con defectos, impide obtener precisamente la información que se busca. Para este tipo de determinación estructural se necesita una técnica que sea sensible a la estructura local, tales técnicas son muy escasas. [14]

El análisis por rayos-X, permite conocer las fases presentes en el material arcilloso, para lo cual se presentan los gráficos de arcilla activada y arcilla modificada.

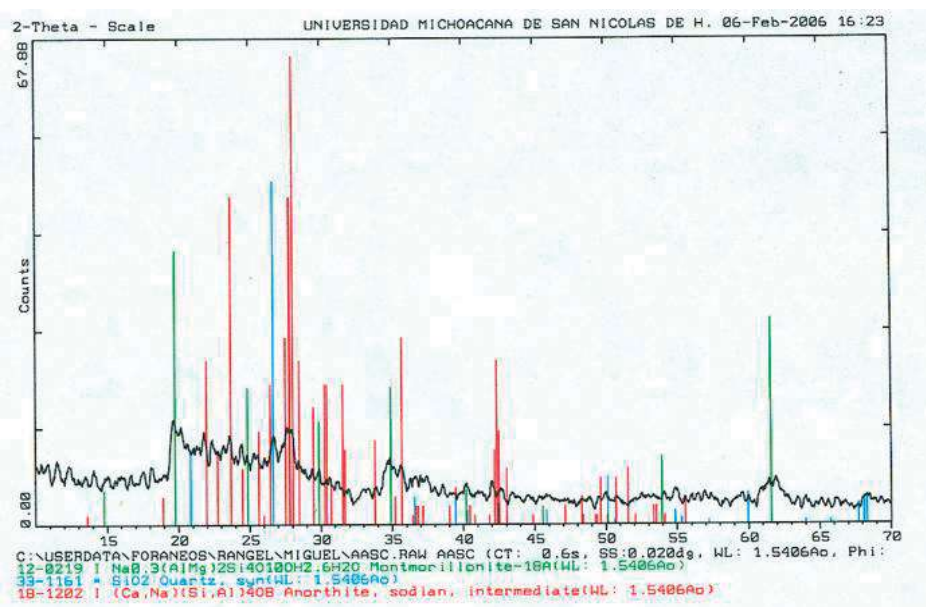


Figura 4.13. Difractograma de material arcilloso activado.

La figura 4.13 muestra el material base el cual al ser tratado no pierde sus propiedades, en lo referente a la arcilla montmorillonita, además denotan la presencia de otros tipos de material arcilloso.

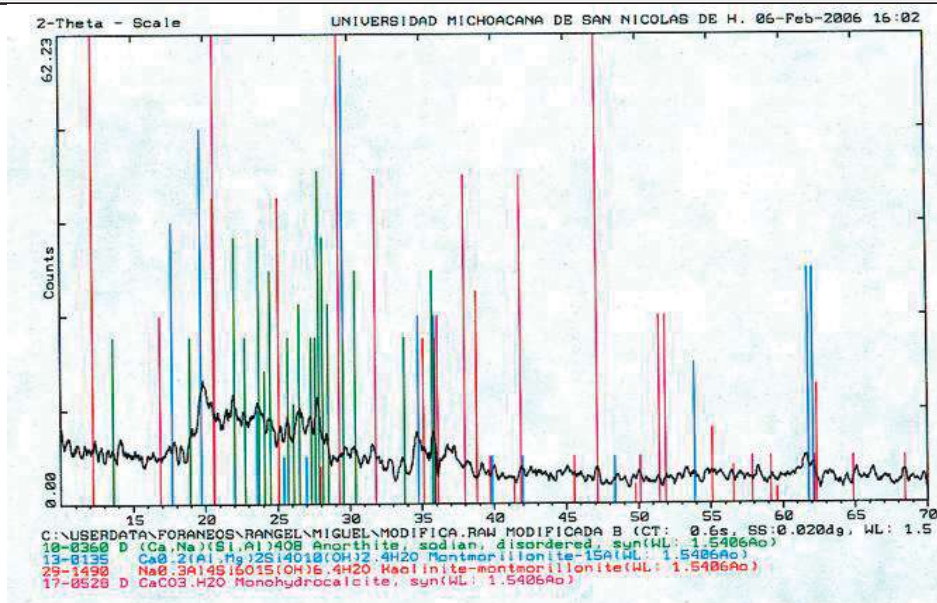


Figura 4.14. Difractograma para material arcilloso modificado

El difractograma de la figura 4.14, indica las fases cristalinas del material modificado con cloruro de cetilpiridinio antes de ser contaminado con algún contaminante empleado anteriormente ya sea dicromato de potasio, o lixiviado. La indicación de los silicatos (cuarzo) en el material arcilloso permite llevar a cabo la una adecuada valorización del cromo hexavalente.

Material y equipo:

- ❖ Espectrofotómetro.
- ❖ 6 matraces aforado de 100 ml.
- ❖ 3 pipetas de 2 ml.
- ❖ 1 Piceta.
- ❖ Celdas para el espectrofotómetro.
- ❖ 1 Vaso de precipitado de 100 ml.
- ❖ 1 Vaso de precipitado de 1000 ml.

Reactivos:

- ❖ Solución madre de cromo.
- ❖ Solución patrón de cromo.
- ❖ Ácido sulfúrico 1:1.
- ❖ Ácido fosfórico al 85% pureza.
- ❖ Solución de difenil carbacida en acetona.
- ❖ Ácido de cetilpiridinio.
- ❖ Solución de ácido acético glacial.