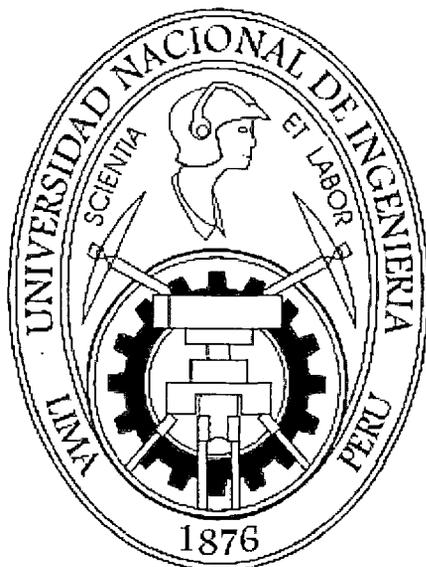


**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA**

**FACULTAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL**



**“TRATAMIENTO DE AGUA PARA REMOCIÓN DE PLOMO  
APLICANDO NANOTECNOLOGIA”**

**TESIS**

**PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:**

**INGENIERO SANITARIO**

**PRESENTADO POR:**

**GUERRA ALARCON, ALFREDO.**

**HIYAGON ARROYO, GENEVIE VALERIA.**

**LIMA, PERÚ**

**2012**

**Digitalizado por:**

**Consortio Digital del  
Conocimiento MebLatam,  
Hemisferio y Dalse**

## DEDICATORIA

HIYAGON ARROYO, GENEVIE VALERIA.

A mis padres, Juan y María, y hermana, Stephanie, por su invaluable apoyo y por sus palabras de confort para que yo no desfallezca y siempre persevere.

GUERRA ALARCON, ALFREDO

A Dios, quien me dio la fe, la fortaleza, la salud y la esperanza para terminar este trabajo.

A mi esposa, Marcia, y mis hijos Jaden e Ivanna, por haber fomentado en mí el deseo de superación y el anhelo de triunfo en la vida.

A mis padres y hermanos quienes me enseñaron desde pequeño a luchar para alcanzar mis metas.

A todos, espero no defraudarlos y contar siempre con su valioso apoyo, sincero e incondicional. Mi triunfo es el de ustedes.

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Dr. Abel Gutarra por todo su apoyo y consejos para la realización de esta tesis.

Al Ing. David Peralta por todas esas horas de pruebas en el laboratorio, sus consejos y por su gran amistad.

## RESUMEN

Las arcillas como la bentonita, la caolinita que se encuentran en su estado natural en abundancia en el Perú y que son de bajo costo poseen propiedades de adsorción de iones metálicos y por lo tanto tienen aplicación en procesos de remoción de metales pesados en aguas contaminadas.

Se han desarrollado muchos trabajos que demuestran la capacidad de adsorción de las arcillas sin embargo en la mayoría de las pruebas se utilizaron arcillas en polvo.

Debido a lo anterior en el presente trabajo se ha realizado el estudio de la adsorción de plomo en solución acuosa mediante filtros cerámicos fabricados con arcillas (bentonita, caolinita y dolomita).

Para llevar a cabo este trabajo se utilizó bentonita, caolinita y dolomita adquiridas de la empresa Agregados Calcáreos S.A. Se mezcló, molió, tamizó, se seleccionó un rango de tamaño de grano, se utilizó una matriz de acero y una prensa hidráulica para la compactación del material y se calcinó a 1100 grados centígrados para obtener los filtros cilíndricos para su uso en las pruebas de caudal y remoción de plomo.

Se realizaron pruebas de caudal con filtros de diferentes grados de compactación. Estas pruebas nos dan un alcance de una futura aplicación de los filtros en sistemas de purificación de agua a nivel industrial.

Se determinó la curva de ruptura, la cual refleja el comportamiento de los filtros a medida que pasa el tiempo en la adsorción de plomo, así mismo nos da el punto de ruptura y la capacidad de adsorción del filtro en el equilibrio.

Se calculó la eficiencia en cada uno de los procedimientos con los diferentes sistemas, teniendo como resultado un porcentaje de remoción mayor al 80% de plomo metálico comprobando así la hipótesis planteada.

## GLOSARIO DE TÉRMINOS

**Absorción.** Acción de absorber.

**Absorber.** Dicho de una sustancia sólida: Ejercer atracción sobre un fluido con el que está en contacto, de modo que las moléculas de este penetren en aquella.

**Activación de sólidos.** Procesos que buscan transferir a los sólidos propiedades especiales como catalizadores, adsorbentes o puzolanas.

**Adsorción.** Acción de adsorber.

**Adsorber.** Atraer y retener en la superficie de un cuerpo moléculas o iones de otro cuerpo.

**Adsorbente.** Sustancia, generalmente sólida, con una gran capacidad de adsorción. Suele tener estructura porosa.

**Adsorbato.** Sustancia adsorbida en la superficie de un adsorbente.

**BLL.** Blood lead level (abreviatura para nivel de plomo en sangre en inglés)

**Desorción.** Operación inversa a la adsorción o absorción.

**Hematopoyesis.** Proceso de formación de las células sanguíneas.

**Hidroxiapatita.** Constituyente inorgánico de huesos y dientes. Puede ser sintética. Se emplea como material de recubrimiento de las prótesis o implantes, como sustancia de relleno o para formar prótesis o implantes.

**NHANES.** National Health and Nutrition Examination Survey (Encuesta Nacional de Examen de Salud y Nutrición – Estados Unidos)

**Sinterizar.** Producir piezas de gran resistencia y dureza calentando, sin llegar a la temperatura de fusión, conglomerados de polvo, generalmente metálicos, a los que se ha modelado por presión.

**Sinterización.** Acción y efecto de sinterizar.

**Solvatación.** Es un proceso que consiste en la atracción y agrupación de las moléculas que conforman un disolvente, o en el caso del soluto, sus iones. Cuando se disuelven los iones de un disolvente, éstos se separan y se rodean de las moléculas que forman el disolvente. Cuanto mayor es el tamaño del ion, mayor será el número de moléculas capaces de rodear a éste, por lo que se dice que el ion se encuentra mayormente solvatado.

## ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	5
1.1 Contaminación por Metales pesados en el Agua .....	5
1.2 Procesos de remoción de metales pesados en aguas contaminadas .....	7
1.3 Arcillas Naturales como adsorbentes de metales pesados.....	7
1.4 Antecedentes.....	8
1.4.1 Antecedentes Nacionales .....	8
1.4.2 Antecedentes Internacionales.....	9
2. HIPÓTESIS Y JUSTIFICACIÓN .....	11
2.1 Hipótesis .....	11
2.1.1 Variable independiente.....	11
2.1.2 Variable dependiente.....	11
2.1.3 Variable interviniente .....	11
2.2 Justificación .....	11
2.2.1 Aspecto Técnico .....	11
2.2.2 Aspecto Legal.....	11
2.2.3 Aspecto Económico.....	12
2.2.4 Aspecto Social.....	12
3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y OBJETIVOS.....	13
3.1 Definición del Problema .....	13
3.2 Objetivos.....	14
3.2.1 Objetivo General.....	14
3.2.2 Objetivos específicos.....	14
4. FUNDAMENTO TEORICO .....	14
4.1 El plomo y la salud humana .....	14
4.1.1 Plomo en el Medio Ambiente .....	15
4.1.2 Exposición Humana .....	15
4.1.3. Niveles de plomo en sangre .....	16
4.1.4. Toxicocinética del plomo .....	17
4.2 Arcillas .....	18

4.2.1. Características Físico Químicas de una partícula de arcilla .....	18
4.2.2. Capacidad de Adsorción de las arcillas .....	19
4.2.3 Montmorillonita .....	19
4.2.4. Propiedades Físicoquímicas .....	22
4.2.4.1. Superficie específica .....	22
4.2.4.2. Capacidad de intercambio catiónico.....	22
4.2.4.3. Capacidad de absorción.....	22
4.2.4.4. Hidratación e hinchamiento.....	23
4.2.4.5. Yacimientos de Bentonita en el Perú.....	23
4.2.5. Caolinita .....	23
4.2.6. Propiedades Físicoquímicas .....	26
4.2.6.1. Capacidad de Intercambio catiónico.....	26
4.2.6.2. Depósitos de Caolín en el Perú.....	27
4.3 Dolomita.....	27
4.3.1. Propiedades Físicoquímicas .....	30
4.3.1.1. Neutralización y adsorción .....	30
4.3.2. Yacimientos o depósitos de Dolomita en el Perú.....	30
4.4 Adsorción.....	30
4.4.1 Naturaleza de los Adsorbentes.....	32
4.4.2 Adsorción de Cationes Metálicos.....	32
4.4.3 Mecanismos de Adsorción de Iones de Metales Pesados .....	32
4.4.4. Equilibrio de Adsorción .....	37
4.4.5. Filtros Compactos.....	38
4.4.6. Curva de Ruptura .....	40
4.5 Filtración .....	44
4.5.1 Porosidad .....	45
4.5.2. Permeabilidad y Ley de Darcy .....	46
5. MATERIALES Y MÉTODOS.....	48
5.1. Plan Experimental.....	48
5.2. Caracterización de las arcillas.....	49
5.2.1. Difracción de Rayos X.....	49

5.2.2. Análisis Térmico Diferencial (ATD) .....	50
5.3. Análisis de Porosidad por Microscopia Electrónica .....	53
5.4. Fabricación del Filtro en forma de disco .....	54
5.4.1. Mezcla Arcilla-Aserrín .....	55
5.4.2. Mezcla Arcillas-Dolomita .....	55
5.4.3. Compresión .....	58
5.4.4. Calcinación y Sinterización .....	59
5.5. Fabricación del Filtro Cilíndrico .....	61
5.5.1. Mezcla Arcillas-Dolomita .....	62
5.5.2. Compresión .....	62
5.5.3. Calcinación y Sinterización .....	63
5.6. Sistemas de Filtración .....	63
5.6.1 Sistema de Filtración N°1 .....	63
5.6.1.1. Materiales y Equipos: .....	65
5.6.1.2. Procedimiento: .....	65
5.6.2. Sistema de Filtración N°2 .....	65
5.6.2.1. Materiales y Equipos .....	69
5.6.2.2. Procedimiento .....	69
5.6.3 Sistema de Filtración N°3 .....	70
5.6.3.1. Materiales y Equipos .....	72
5.6.3.2. Procedimiento .....	73
5.7. Medición de Caudal .....	74
5.7.1. Sistema de Filtración N°1 .....	74
5.7.2. Sistema de Filtración N°2 .....	74
5.7.3. Sistema de Filtración N°3 .....	75
5.8. Determinación de Plomo por Absorción Atómica .....	75
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	77
6.1. Difracción de Rayos X .....	77
6.2. Porosidad .....	78
6.3. Caudal en función de la porosidad .....	81
6.3.1. Sistema de Filtración N°1 .....	81

6.3.2. Sistema de Filtración N°2 .....	82
6.3.3. Sistema de Filtración N°3 .....	85
6.4. Caudal en función del espesor del filtro.....	86
6.5. Adsorción de Plomo .....	87
6.5.1. Sistema de Filtración N° 1 a Gravedad .....	87
6.5.2. Sistema de Filtración N° 2 a Presión.....	89
6.5.3. Sistema de Filtración N° 3 .....	91
7. APLICACIÓN.....	93
8. CONCLUSIONES.....	94

## **1. INTRODUCCIÓN**

Los procesos de remoción de metales son en su mayoría de naturaleza química y con el uso de membranas permeables tales como el uso de carbón activado, la nanofiltración, ultrafiltración y osmosis inversa que son muy eficientes pero cuyos costos de inversión son elevados para su aplicación de manera doméstica. Por ello se propone una alternativa de bajo costo y fácil operación.

La alternativa propuesta es la fabricación de filtros hechos en base de arcillas y minerales que se encuentran en abundancia en el suelo peruano en especial en el norte de nuestro país. El empleo de estas arcillas en la remoción de plomo presente en el agua es nuestra materia de estudio para la presente tesis.

La remoción de un metal pesado tóxico como el plomo a través de filtros hechos de arcilla natural representa una opción rentable para aquellas comunidades que son de bajos recursos, de obtener agua libre de este elemento tóxico tanto para el hombre como para el medio ambiente.

El plomo un elemento tóxico no esencial con capacidad de bioacumulación, afecta prácticamente a todos los órganos y/o sistemas del organismo. Los sistemas más sensibles son el nervioso y cardiovascular [1].

Debido a lo anterior la OMS establece un límite de 0.01 ppm de plomo en el agua potable.

Se plantea una alternativa eficiente y menos costosa con el empleo de arcillas naturales para la retención de plomo en solución acuosa, en nuestro estudio empleamos bentonita y caolinita como materias primas de nuestros filtros ya que estas poseen propiedades de adsorción y de intercambio catiónico así como el empleo de dolomita para obtener un mayor grado de porosidad en el filtro.

### **1.1 Contaminación por Metales pesados en el Agua**

Los metales se encuentran entre los contaminantes más tóxicos de las aguas tanto naturales como industriales. Su toxicidad es muy elevada debido principalmente al largo tiempo de residencia en disolución, dado que en las

aguas superficiales no existen las condiciones adecuadas para su conversión en sustancias insolubles [2].

Entre los metales más peligrosos destacan el plomo, mercurio, cadmio y arsénico. La actividad industrial y minera arrojan al ambiente dichos metales altamente tóxicos, muy dañinos para la salud humana y para la mayoría de formas de vida. Las aguas residuales no tratadas provenientes de minas y fábricas llegan a los ríos, mientras los desechos contaminan las aguas subterráneas, contaminando también el subsuelo y toda la flora aledaña. Los pobladores urbanos y los campesinos son los principales consumidores de estas aguas contaminadas, tanto por consumo humano, como por actividades agrícolas.

De acuerdo al Instituto Nacional de Estadística e Informática INEI en su Informe Técnico publicado el 05 de mayo de 2010 se reveló que en marzo de 2010 se produjo un incremento preocupante del plomo presente en el río Rímac a 3.440 mg/l (concentración máxima), que representa un aumento en 60% respecto al mismo mes en 2009 y 1059% respecto a febrero del mismo año. Asimismo en su Informe Técnico del 04 de abril de 2011 nos muestra una concentración máxima de plomo en el río Rímac de 0.390 mg/l cifra que representa un incremento de 30% respecto al mes de febrero de 2010 y que a su vez, creció en 14.7% en relación a la presencia de Pb registrada en enero de 2011. Estas estadísticas ambientales nos dan a conocer cifras alarmantes de la manera como año a año se está incrementando la contaminación con este metal pesado de la principal fuente de abastecimiento de agua potable de Lima.

La peligrosidad de los metales pesados es mayor al no ser química ni biológicamente degradables, y se acumula en el agua y subsuelo a concentraciones tóxicas para las plantas, animales y seres humanos [3]. Una vez emitidos pueden permanecer en el ambiente durante cientos de años. Además su concentración en los seres vivos aumenta a medida que son ingeridos por otros, por lo que la ingesta de plantas o animales contaminados puede provocar síntomas de intoxicación.

El peligro de estos metales pesados altamente tóxicos es su combinación e ingreso a la cadena alimenticia, donde pueden causar mucho daño a los consumidores [4]. Los efectos se ven reflejados en problemas de salud, tales como: retrasos en el desarrollo, varios tipos de cáncer, daños en el riñón, problemas en el hígado, infertilidad, alteración del sistema nervioso, y hasta casos de muerte [3].

En el ser humano, el plomo tiene efectos en el sistema celular, sistema hematopoyético, disminuye la síntesis de hemoglobina y se ha observado anemia en niños. También provoca lesiones en los riñones, insuficiencia renal, daña la función reproductora masculina y provoca efectos adversos en el embarazo [3].

### **1.2 Procesos de remoción de metales pesados en aguas contaminadas**

Existen varios procesos para remover metales pesados disueltos en medio acuoso, entre los que se encuentran el intercambio iónico, precipitación, coprecipitación, ultrafiltración, adsorción, ósmosis inversa y electrodiálisis [5].

También se aplican procesos que utilizan microorganismos como biosorbentes, levaduras, hongos, algas, bacterias y cierta flora acuática tienen la capacidad de concentrar metales a partir de soluciones acuosas diluidas y de acumularlas dentro de su estructura microbiana [6].

Las diferentes técnicas de separación son competitivas y cada una de ellas tiene su propio rango de aplicabilidad según múltiples aspectos: tecnológicos, económicos, ecológicos, etc. Entre los múltiples parámetros que determinan el rango de aplicabilidad de un proceso, destacan principalmente la concentración de metal y el caudal del efluente a tratar [7].

### **1.3 Arcillas Naturales como adsorbentes de metales pesados**

En los procesos de adsorción de contaminantes juegan un papel importante los sólidos con textura y porosidad adecuada, que no introduzcan otro tipo de contaminación en suelos o aguas y que sean económicamente viables. Estas características son frecuentemente encontradas en arcillas naturales, preferiblemente esmectitas debido a su capacidad de inflado en medios

húmedos y su capacidad de intercambio catiónico. Las arcillas tipo esmectitas son frecuentemente estudiadas en procesos de adsorción de contaminantes, tanto inorgánicos como orgánicos [8, 9,10-13].

#### **1.4 Antecedentes**

La remoción de metales pesados de soluciones acuosas, provenientes de procesos industriales, representa una materia importante en el campo de la salud pública y el ambiente. Un ejemplo importante es el caso del plomo, que daña el sistema nervioso central del hombre y desbalancea los organismos jóvenes [14]. El carbón activado es el material adsorbente que tiene la más alta efectividad de eliminación de metales pesados de aguas negras; sin embargo, su aplicación industrial está limitada por su alto costo [15]. Por tal razón, en la última década se han desarrollado materiales adsorbentes alternativos [16,17, 18]. Un problema vigente es la disponibilidad de materiales adsorbentes que combinen de manera óptima su costo y efectividad y que además posean propiedades mecánicas adecuadas que permitan su fácil manipulación en los sistemas de columnas de adsorción. Los materiales cerámicos, en este caso, tienen algunas ventajas debido a sus buenas propiedades mecánicas.

Las arcillas han mostrado un gran potencial en la separación de metales tóxicos en soluciones acuosas. Las propiedades de las arcillas que afectan la remoción de metales y específicamente cationes son la capacidad de intercambio catiónico (CEC), densidad de carga, área superficial y el pH de la solución dada por la arcilla [19].

El uso de arcillas en la remoción de metales tóxicos en soluciones acuosas ha sido reportado extensivamente en diversas partes del mundo. Entre los metales reportados se mencionan el plomo, cadmio, mercurio, cobre y zinc. Entre las arcillas naturales reportadas están la caolinita [15, 20, 21-23], montmorillonita [24, 25]. También se ha reportado el uso de arcillas modificadas [26,27].

##### **1.4.1 Antecedentes Nacionales**

En el Perú se han realizado varias investigaciones para la retención de metales adsorbentes en forma de polvo. Sin embargo hay escasa información del uso de

adsorbentes, en particular la bentonita y caolinita, fabricados en forma compacta (monolitos) para adsorber contaminantes.

W. Vásquez y H. Deza [28] fabricaron filtros cerámicos porosos y compactos usando como materia prima huesos de equino de donde extraían la hidroxiapatita (material con alto contenido de fosfato de calcio) y lodos residuales de la industria cervecera. Estos materiales fueron pulverizados, mezclados en seco y sometidos a un tratamiento térmico hasta 1200 °C para la sinterización (incremento de fuerza y resistencia, creando enlaces fuertes entre partículas) de la mezcla. Se obtuvieron así adsorbentes con una porosidad entre 48 a 55%. Finalmente se realizaron pruebas de retención de metales pesados tales como: plomo, cadmio y cobre.

José Inga [29] fabricó filtros con porosidad de hasta 88.26% mediante el método de la esponja polimérica, que consiste en impregnar una esponja de poliuretano con una solución coloidal de montmorillonita. Después de secar la muestra a temperatura ambiente por varias horas, se sometieron a un proceso de calcinación según un perfil adecuado de temperaturas hasta los 600 °C. Para mejorar el nivel de adsorción, los filtros fueron activados térmicamente en solución ácida y finalmente utilizados para la retención de colorantes de efluentes textiles.

Gino Picasso y Rosario Sun [30] realizaron el proceso de pilaramiento que consiste en la modificación del espacio interlaminar por la formación de “pilares de óxidos en los espacios interlaminares” a la bentonita en polvo. Las muestras obtenidas fueron utilizadas como soporte de catalizadores.

Erika Gabriel y Abel Gutarra [31] modificaron la bentonita mediante tratamiento termo-ácido con HCl 2N a 90 °C y lo utilizó para adsorber colorantes utilizados en la industria textil. Los resultados demostraron el aumento de la capacidad adsorbente de la bentonita en polvo mediante el tratamiento termo-ácido.

#### **1.4.2 Antecedentes Internacionales**

Daniele S. Lantagne junto con Ceramistas por la Paz (CPP) [32] desarrollaron un filtro artesanal que se conoce como “El Filtrón”, que consiste en una mezcla de

60% de barro arcilloso y 40% de aserrín con agua hasta obtener una masa homogénea, calcinada a 890 °C, y finalmente impregnada con 2 ml de plata coloidal de 3.2% diluida en 250 ml de agua destilada. El filtro tiene capacidad de abastecer a una familia con agua de buena calidad. La unidad filtrante tiene la capacidad de ocho litros, y filtra de a uno a dos litros por hora. Se demostró su eficiencia en la retención de *Escherichia Coli*, bacteria causante de problemas del tracto digestivo.

Anne Kraepiel y Klaus Keller [33] desarrollaron un modelo termodinámico de cómo varía la adsorción de metales pesados por la montmorillonita teniendo en cuenta la capacidad de intercambio catiónico en el espacio interlamilar.

José Carriazo y Martha Saavedra [34] caracterizaron arcillas naturales mediante adsorción de nitrógeno a 77 K, análisis químicos e intercambio catiónico, y se emplearon en la eliminación de estos contaminantes e indicaron la potencialidad de dichas arcillas en procesos de descontaminación de aguas residuales.

Andrade, Covelo y Vega [35] evaluaron la eficacia de todo tipo de bentonitas en la retención de metales pesados de aguas residuales. Los componentes mayoritarios de las arcillas fueron: montmorillonita, sepiolita, bentonita magnésica, bentonita aluminica y paligorskita. Las aguas residuales se hicieron circular a través de los lechos de cada una de las arcillas manteniendo un tiempo de contacto de tres horas. Se analizó el contenido de metales pesados disueltos en las aguas antes y después de pasar a través de cada lecho. La sepiolita y la bentonita magnésica fueron eficaces para reducir la concentración de metales pesados en aguas residuales industriales. Se concluyó que la adsorción depende del pH, del contenido de metales y del contenido de sólidos en suspensión en las aguas.

## **2. HIPÓTESIS Y JUSTIFICACIÓN**

### **2.1 Hipótesis**

Mediante filtros adsorbentes hechos de arcilla se remueven concentraciones de plomo en más del 80% en soluciones acuosas.

#### **2.1.1 Variable independiente**

- Capacidad de Adsorción de los filtros hechos de arcilla.
- Porosidad del filtro.

#### **2.1.2 Variable dependiente**

- Retención de plomo.
- Producción de agua filtrada.

#### **2.1.3 Variable interviniente**

- Expansión de la arcilla.

### **2.2 Justificación**

La remoción de un metal altamente tóxico como el plomo con el empleo de arcillas ofrece una alternativa nueva con un importante aporte en el aspecto técnico, legal, económico y social.

#### **2.2.1 Aspecto Técnico**

La Tesis denominada “Tratamiento de Aguas para Remoción de Plomo aplicando Nanotecnología”, es un Tratamiento de Tecnología de Limpieza que busca una alternativa de solución que constituya un eficaz método de remoción de metales pesados basado en el empleo de arcillas naturales (bentonita y caolinita) y dolomita, que permita reducir las concentraciones del ión plomo presente en aguas superficiales o subterráneas hasta por debajo del límite máximo permisible.

#### **2.2.2 Aspecto Legal**

Dentro del marco legal para la conservación del medio ambiente y en especial el agua se establece las siguientes leyes y normas: ley general de aguas Decreto

Ley N° 17752 (1969), el reglamento de ley general de aguas, el reglamento de límites máximos permisibles para el efluente líquido del ministerio de energía y minas y finalmente el decreto supremo de los estándares de calidad ambiental en aguas del ministerio del ambiente. Todos los reglamentos mencionados especifican que nadie debe contaminar el medio ambiente en especial el agua.

### **2.2.3 Aspecto Económico**

La utilización de arcillas naturales que se encuentran en abundancia en el Perú y un proceso de fabricación que en su mayor parte es artesanal y mecánico representan un producto final de bajo costo en comparación con filtros comerciales existentes para la purificación del agua potable.

### **2.2.4 Aspecto Social**

La minería de hace un tiempo atrás, y sigue siendo en nuestros días una fuente de conflictos sociales por el impacto ambiental que ocasionan sus vertimientos.

Las actividades minero-metalúrgicas son las actividades más contaminantes de aguas superficiales y subterráneas, especialmente con cargas contaminantes de metales pesados (cobre, zinc, plomo, cadmio, plata, arsénico, manganeso, etc.).

Es así como los pobladores urbanos y campesinos son los principales consumidores de estas aguas contaminadas, tanto por consumo directo, como por actividades agrícolas.

### **3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y OBJETIVOS**

#### **3.1 Definición del Problema**

De acuerdo con las estimaciones del Banco Mundial, más de mil millones de habitantes en el mundo no tienen acceso al suministro de agua apta para el consumo y otros 1,700 millones carecen de saneamiento adecuado. El programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) calcula que de aquí al año 2027, aproximadamente un tercio de la población mundial sufrirá una seria escasez de agua potable. A la escasez de agua se añade su contaminación por actividades de urbanización, agricultura, turismo, desarrollo industrial, el vertido de aguas residuales, otros residuos, etc. La falta de agua potable, y el deficiente sistema sanitario, originan el 75% de a las enfermedades en los países no desarrollados. Aproximadamente un 80 por ciento de la contaminación y eutrofización del agua, se debe a los desechos de sustancias provenientes del sector industrial y minero (sólidos en suspensión, metales pesados, materia orgánica, cianuros); fertilizantes; textil y curtiembre (cromo, taninos, tensoactivos, sulfuros, colorantes, grasas, disolventes orgánicos, plaguicidas, etc.) [36].

En el Perú los vertidos de efluentes provenientes de la actividad industrial y especialmente de la minería contienen metales pesados que contaminan los recursos hídricos lo cual no solo perjudica el consumo de agua humana sino para el riego y otros usos.

Las concentraciones de plomo en solución procedentes de la actividad minera se depositan parcialmente como sedimentos en los ríos y llegan a los suelos agrícolas de valles adyacentes a los ríos donde en estado iónico como  $Pb^{2+}$  y otros metales, producto de la solubilización de los minerales, pueden ser asimilados por las plantas o animales y llegar por la cadena trófica al ente humano.

La ingesta de plomo interfiere con el proceso de desarrollo e impide un sano funcionamiento de las actividades cerebrales y el desarrollo intelectual. Si bien es cierto es un porcentaje menor el que se ingiere a través del agua de bebida, es importante mencionar que es un elemento tóxico bioacumulable y una larga exposición a este puede ocasionar severos problemas de salud.

Por lo expuesto anteriormente es importante el estudio de alternativas de reducción y/o retención de metales pesados con tecnologías de fácil manejo y bajo costo.

### **3.2 Objetivos**

#### **3.2.1 Objetivo General**

Remoción de plomo con una alta eficiencia en aguas contaminadas

#### **3.2.2 Objetivos específicos.**

Reducción de la concentración de plomo  $Pb^{+2}$  en solución acuosa hasta valores por debajo del nivel máximo permisible.

## **4. FUNDAMENTO TEORICO**

### **4.1 El plomo y la salud humana [37]**

El plomo puede tener efectos severos y permanentes en la salud humana, dada la suficiente exposición. El público en general sigue teniendo confusión acerca de los riesgos a la salud asociados con el plomo. Sin embargo, esto se debe, en parte, al conflicto y frecuente difusión de información sesgada por agencias de gobierno, industrias y grupos activistas, entre otros. Adicionalmente, el público recibe a menudo puntos de vista opuestos y sesgados por parte de los medios de comunicación: Informes que no se hacen distinción de los peligros para el ambiente y la menor percepción del riesgo humano real.

El peligro se establece en combinación con la exposición y absorción que son medidas apropiadas para la evaluación de los riesgos para la salud humana. Ha sido bien documentado que si se da la suficiente exposición, el plomo puede causar una toxicidad grave en los seres humanos. La amenaza real del plomo en los seres humanos sigue siendo notablemente controversial. Sin embargo, dada la sensibilidad de la tecnología de hoy en día y nuestra habilidad de cuantificar los contaminantes en el ambiente. En consecuencia esta revisión sería también puesta en perspectiva de cómo bajos niveles de plomo afectan tu vida diaria y si nosotros debemos ser conscientes acerca de tal exposición.

El Consejo Americano en Ciencia y Salud da recomendaciones concernientes a la necesidad de identificar los individuos y poblaciones de mayor riesgo de exposición al plomo. Billones de dólares son invertidos anualmente en los Estados Unidos en reglamentos relacionados al plomo, proyectos de reducción del plomo, y programas de supervisión. En una época de disminución de los recursos financieros públicos debemos usar nuestro dinero sabiamente para asegurar que en la protección de la salud pública los esfuerzos se centran en los riesgos de mayor preocupación.

#### **4.1.1 Plomo en el Medio Ambiente [37]**

El plomo es uno de los más encontrados en el ambiente entre los metales pesados. El plomo puede ser detectado prácticamente en todas las áreas del medio ambiente (aire, agua y suelo) y en sistemas biológicos. El plomo en el medio ambiente se presenta tanto en forma natural o como consecuencia de las actividades humanas.

Las concentraciones de plomo en el ambiente son muy variables. En el agua superficial, el plomo es probable que forme complejos solubles con otras sustancias en el agua. En el suelo y sedimento, el plomo se une con otras partículas, de tal modo que reducen la biodisponibilidad (la cantidad de plomo que puede absorberse por el cuerpo) para los organismos que viven en esos ambientes. Las plantas pueden contener pequeñas cantidades de plomo como resultado del depósito en la atmósfera o la absorción por la raíz desde el suelo. El plomo no es tan abundante en el ambiente como lo era antes, debido principalmente a la introducción comercial de la gasolina libre de plomo y la reducción del uso de plomo en los procesos de manufactura y productos de consumo.

#### **4.1.2 Exposición Humana [37]**

El consenso científico y médico es que la ruta de exposición al plomo de los niños de primaria es a través de la ingesta de pinturas a base de lodo y en menor medida, a través de suelo contaminado y la ingesta e inhalación de polvo con contenido de plomo. Para algunos adultos la ruta más significativa de exposición es la inhalación de polvo con contenido de plomo y vapores en el

ambiente laboral, especialmente durante la fundición minera y las operaciones de refinación o durante la manufacturación de baterías y operaciones de regeneración. La exposición al plomo también puede presentarse al comer o fumar en un ambiente plomo-contaminado.

En nuestros días, las pinturas basadas en plomo sigue siendo la fuente más común de exposición al plomo de los niños pequeños. El plomo en la pintura blanca con contenido de hasta 50 % de plomo fue utilizado en forma generalizada en Estados Unidos en los años cuarenta del siglo pasado. Tiempo después, hasta los años setenta las pinturas con contenido aproximado de 5 % de plomo fueron más comunes.

En 1978 La Comisión de Seguridad de Productos de Consumo prohibió la manufactura de pintura con contenido mayor a 0.06% de su peso en plomo para el uso interior o exterior de superficies de residencias, juguetes y muebles. Se ha estimado, sin embargo, que el 83% de las unidades de vivienda de propiedad privada y 86% de las unidades de vivienda pública en Estados Unidos construidos antes de 1980 aún contenían algo de pintura en base a plomo.

Hogares en las cercanías de las fundiciones de plomo o industrias involucrados en la fabricación de productos con plomo puede contener elevadas concentraciones de plomo en su suelo circundante. Proporcionando así una fuente potencial para los niños. La biodisponibilidad del plomo, una vez en el cuerpo, es muy limitada. Sin embargo, bebiendo agua puede también servir como fuente de exposición para los seres humanos, debido al lixiviado de plomo que contienen las tuberías y accesorios, pero muchas investigaciones concuerdan en que el plomo contenido en el agua resultan ser casos menos frecuentes de toxicidad para el ser humano.

La ingesta de alimentos resulta una ruta adicional de exposición al plomo.

#### **4.1.3. Niveles de plomo en sangre [37]**

El nivel de plomo en sangre, reportado como los microgramos de plomo por decilitro de sangre ( $\mu\text{g}/\text{dL}$ ) es considerado el principal indicador principal para la exposición al plomo. El examen para determinar el nivel en la sangre es

utilizado ampliamente es fácil de realizar tiene bajo costo y es mas reproducible y sensitivo que otras medidas de exposición indirectas. 20 % a 45 % de niños evaluados han sido elevados a BBL en un orden de 40 µg/dL En los años 70 la regulaciones federales y legislativas hicieron esfuerzos para reducir este grado de exposición

Estos esfuerzos incluían acciones para limitar el uso de plomo en pintura gasolina y latas soldadas.

El segundo examen de salud y nutrición nacional conducido por el Centro de Control de Enfermedades y Prevención estableció el primer set de bases de BLLS para la población americana y demostraban la prevalencia de la exposición de plomo a través de la raza de la residencia urbana rural y niveles adyacentes.

Datos de la NHANES II también demostró la discriminación de BLLS que fue correlativamente cercana a declinar en la utilización de plomo en la gasolina durante esos años.

Una subsecuente comparación de las NHANES en la cual fueron evaluados 9,832 personas con datos de la NHANES III fase de 1988 a 1991 12,119 personas evaluadas y de la NHANES HISPANICA de 1982 a 1984 con la evaluación de 5682 personas, encontraron que la menos BBL de las personas de edades entre 1 a 74 bajaron un 78% de 12.8 a 2.8 µg/dL durante el intervalo durante los exámenes

Importante la disminución de BLLS en niños de 1 a 5 años que declino 77% de 13.7 a 3.2 µg/dL para niños blancos no hispánicos 72 % de 20.2 a 5.6 µg/dL para niños negros no hispánicos la prevalencia de 10 µg/dL o mayor para niños de 1 a 5 años declino de 85% a 5,5% para niños blancos no hispánicos de 97.7 % a 20.6% para niños negros no hispánicos

#### **4.1.4. Toxicocinética del plomo**

El plomo circula en un 95-99% transportado por los hematíes, unido a la hemoglobina (Hb) y otros compuestos. Se distribuye desigualmente en los

tejidos; cerca del 10% del plomo es almacenado en los tejidos blandos, conteniendo el tejido óseo el restante 90%. En el hueso, el plomo es incorporado a los cristales de hidroxapatita, de los cuales puede ser utilizado muy lentamente [38-40]. Si las concentraciones en sangre son elevadas, el almacenamiento de plomo en los huesos se va favorecido, pudiendo acumularse un 94% del Pb absorbido. La sangre transfiere lentamente el plomo a los huesos donde se fija siguiendo un metabolismo paralelo al del calcio. Debido a la gran cantidad de plomo acumulada en los huesos, se puede observar radiológicamente en casos avanzados de saturnismo, que las metafisis de los huesos largos han aumentado de espesor y de densidad, apareciendo unas bandas radiopacas en los huesos de los antebrazos, rodillas, piernas y en el borde del omoplato de personas que no han finalizado su crecimiento.

Cualquier vía de ingestión de plomo tiene su punto final en el hígado, el cual metaboliza los compuestos que a él llegan, eliminando una parte por la bilis. Cuando existe una insuficiencia hepática o la concentración del metal es excesiva se elimina por el sudor, la saliva, el páncreas y por la orina.

Se excreta fundamentalmente por orina (80%) y de forma secundaria por heces, saliva y faneras. En el caso de baja exposición al plomo, existe un equilibrio entre el aporte tóxico y la eliminación. Pero, pasado un cierto nivel, comienza a acumularse. Este nivel depende no sólo del grado de exposición, sino también de la edad y de la integridad de órganos como el hígado y el riñón [41,42].

## **4.2 Arcillas**

Las arcillas son aluminosilicatos de estructura laminar. Se originan por la alteración y/o fragmentación de silicatos que se hidrolizan en procesos geológicos desarrollados a altas temperaturas y presiones.

### **4.2.1. Características Físico Químicas de una partícula de arcilla [43]**

La superficie de toda partícula de arcilla conlleva una carga eléctrica negativa, cuya intensidad depende de sus características mineralógicas y de su tamaño.

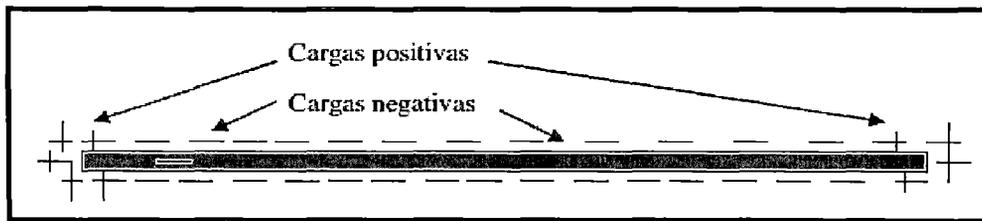


Fig. N°1: Distribución de cargas en lámina de las partículas de arcilla [43]. La forma de lámina de las partículas de arcilla hace que las mismas tengan una gran cantidad de cargas eléctricas.

Estas cargas eléctricas, se reducen en su cantidad a medida que el tamaño de las partículas aumenta y cambian de forma, partículas no laminares, esféricas o prismáticas y que representan una menor superficie expuesta (superficie específica), conllevan una menor carga eléctrica.

#### 4.2.2. Capacidad de Adsorción de las arcillas [43]

Las moléculas de agua forman un dipolo debida a la ubicación de sus átomos de H, por lo tanto las mismas se orientan y se pegan sobre la cara de las partículas de arcilla.

Esta capa de moléculas de agua orientadas sobre la lámina de arcilla tiene una viscosidad mayor a la del agua libre o de humedad (se piensa que tiene la viscosidad del hielo) tiene un espesor del orden de los 10 Å y no se elimina fácilmente.

#### 4.2.3 Montmorillonita

La montmorillonita pertenece al grupo de las esmectitas y estructuralmente está formado 2 capas tetraédricas y una octaédrica, formando una estructura tipo sandwich, tetraédrica - octaédrica - tetraédrica (Fig. N° 2). Por esta característica se dice que son esmectitas del tipo 2:1. La capa tetraédrica está formada por oxígenos coordinados al  $\text{Si}^{4+}$ , aunque en algunos casos se da la sustitución de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$ . Los tetraedros unen sus bases compartiendo sus vértices ocupados por los oxígenos basales formando así anillos de simetría pseudo-hexagonal que se extiende a lo largo de toda la hoja creando una red de dos dimensiones. El cuarto vértice del tetraedro ocupado por el oxígeno apical se encuentra orientado hacia el interior de la lamina, donde se empalma a la hoja octaédrica.

En la montmorillonita, las sustituciones catiónicas determinaran las dimensiones de la celda unidad debido a los distintos radios iónicos de los átomos. Las sustituciones pueden ser de dos tipos:

- a) En la capa tetraédrica, normalmente de  $\text{Si}^{+4}$  por un catión trivalente ( $\text{Al}^{3+}$  o minoritariamente  $\text{Fe}^{3+}$ ).
- b) En la capa octaédrica, normalmente de un catión trivalente ( $\text{Al}^{3+}$  o  $\text{Fe}^{3+}$ ) por uno divalente ( $\text{Mg}^{2+}$ )

Ambos tipos de sustituciones tienen la tendencia de generar un exceso de carga negativa en las superficies. Para compensar el exceso de carga negativa entre las laminas, se genera un espacio interlaminar ocupados por cationes alcalinos y/o alcalinos-térreos. Los cationes más comunes son  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ .

#### Información General de la Montmorillonita:

Formula Química:  $\text{Na}_{0,33}(\text{Al}_{1,67}\text{Mg}_{0,33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$

Composición:	Porcentaje	Peso Molecular = 549.07 g
Sodio	0.84 % Na	1.13 % $\text{Na}_2\text{O}$
Calcio	0.73 % Ca	1.02 % $\text{CaO}$
Aluminio	9.83 % Al	18.57 % $\text{Al}_2\text{O}_3$
Silicio	20.46 % Si	43.77 % $\text{SiO}_2$
Hidrogeno	4.04 % H	36.09 % $\text{H}_2\text{O}$
Oxigeno	64.11 % O	
	—————	—————
	100.00 %	100.58 % = Total de óxidos

Formula Empírica:  $\text{Na}_{0,2}\text{Ca}_{0,1}\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}$

Grupo Mineral: Esmectita (hojas de filosilicatos integradas por redes tetraédricas y octaédricas)

IMA Status: Especie válida (Pre-IMA) desde 1847

Localidad: Veinne, Montmorillon, Francia.

Nombre Original: Llamada así por la localidad, Montmorillon, donde fue encontrada

Sistema cristalino: Monoclínico

Clase: Prismático

Parámetros de celda:  $a = 5.17\text{Å}$ ,  $b = 8.94\text{Å}$ ,  $c = 9.95\text{Å}$ ,  $\beta = 99.54^\circ$

Cociente:  $a : b : c = 0.578 : 1 : 1.113$

Volumen:  $V = 453.53 \text{ Å}^3$  (calculado para la celda unitaria)

Morfología: Cristal escamoso, arcilloso, compacto, masivos.

Color: Blanco, gris, amarillo, amarillo pálido, rosa pálido.

Densidad:  $2 - 2.7 \text{ g/cm}^3$ , Promedio =  $2.35 \text{ g/cm}^3$

Estos datos son los establecidos por la Sociedad Internacional de Mineralogía (IMA, pos sus siglas en ingles) [44].

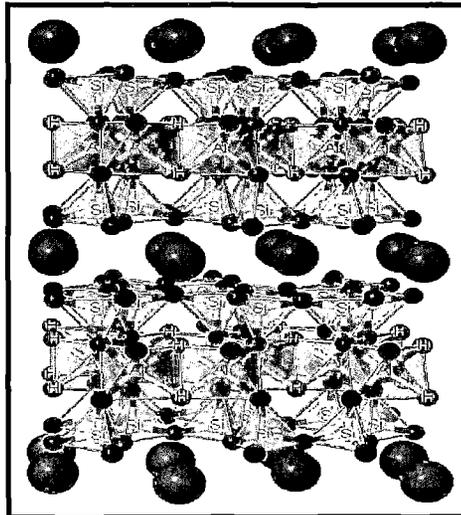


Fig. N° 2. Estructura laminar de la montmorillonita, se observa la capa tetraédrica, octaédrica y los cationes interlaminares (átomos morados). Estos cationes pueden ser:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ . (Imagen creada con el software de Interdisciplinary Education Group, Materials Research Science and Engineering Center on Nanostructured Interfaces. University of Wisconsin System) [45]

#### **4.2.4. Propiedades Fisicoquímicas**

##### **4.2.4.1. 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  $\text{m}^2/\text{g}$ .

La montmorillonita posee una elevada superficie específica, muy importante para ciertos usos industriales en los que la interacción sólido-fluido depende directamente de esta propiedad. La superficie específica de la montmorillonita oscila entre 80 a 300  $\text{m}^2/\text{g}$  [46].

##### **4.2.4.2. Capacidad de intercambio catiónico**

Es una propiedad fundamental de las arcillas, especialmente de la montmorillonita (perteneciente a 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. Esto significa que pueden captar ciertos cationes ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) y aniones ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , etc.)

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) se puede definir como la suma de todos los cationes de cambio que un mineral puede adsorber a un determinado pH. El valor de CIC de la montmorillonita se encuentra entre 80-200 meq/100g.

##### **4.2.4.3. Capacidad de absorción**

Las arcillas encuentran su principal campo de aplicación en el sector de los absorbentes ya que pueden absorber agua u otras moléculas en el espacio interlaminar. La capacidad de absorción está directamente relacionada con las características texturales (superficie específica y porosidad) y existen 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 adsorbente y depende, para una misma arcilla, de la sustancia de que se trate. La absorción de agua de arcillas absorbentes es mayor del 100% con respecto al peso [46].

#### **4.2.4.4. Hidratación e hinchamiento**

Una de las propiedades más distintivas de las arcillas y especialmente de la montmorillonita es su capacidad de hincharse considerablemente en agua, formando masas gelatinosas. La absorción de agua en el espacio interlamilar tiene como consecuencia la separación de las láminas dando lugar al hinchamiento. Este fenómeno ocurre por la hidratación del espacio interlamilar, y depende de la naturaleza del catión interlamilar y de la carga de la lámina.

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 interlamilar es el Na, la montmorillonita tiene una gran capacidad de hinchamiento. Si por el contrario, tienen Ca o Mg como cationes de cambio su capacidad de hinchamiento será mucho más reducida [46].

#### **4.2.4.5. Yacimientos de Bentonita en el Perú**

La bentonita sódica abunda en los departamentos de Tumbes y Piura y la cálcica en el departamento de Ica. Se ha sugerido la existencia de una franja de depósitos de bentonita desde el valle de Asia en el departamento de Lima, hasta el río Majes en el departamento de Arequipa.

En la franja interandina de los departamentos de Cajamarca, Ancash, Junín, Ayacucho y Puno también existen depósitos de Bentonita [47].

#### **4.2.5. Caolinita**

El caolín o caolinita, es una arcilla blanca muy pura que se utiliza para la fabricación de porcelanas y de aprestos para almidonar. También es utilizada en ciertos medicamentos y como agente adsorbente. Cuando la materia no es muy pura, se utiliza en fabricación de papel. Conserva su color blanco durante la cocción.

Su fórmula es  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  ó  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (disilicato aluminico dihidratado)

Su nombre viene del chino kao = alta y ling = colina, que indicaba, en la provincia de Kiangsi, cerca de Jauchu Fa, el lugar donde los chinos encontraron por primera vez este tipo de arcilla al natural.

Es un silicato de aluminio hidratado formado por la descomposición de feldespato y otros silicatos de aluminio. Esta descomposición se debe a los efectos prolongados de la erosión. La formación del caolín se debe a la descomposición del feldespato por la acción del agua y del dióxido de carbono.

Está formado por pequeñas capas hexagonales de superficie plana. En su estructura cristalina se distinguen dos láminas, una formada por tetraedros, en cuyos vértices se situarían los átomos de oxígeno y el centro estaría ocupado por el átomo de silicio, y otra formada por octaedros, en cuyos vértices se situarían los átomos del grupo hidróxido y el oxígeno, y en el centro el átomo de aluminio [48].

Con respecto a otros filosilicatos, en esta estructura hay poca sustitución de sus cationes por otros, aunque puede haber algo de Fe sustituyendo al Al y algo de Al sustituyendo al Si [49].

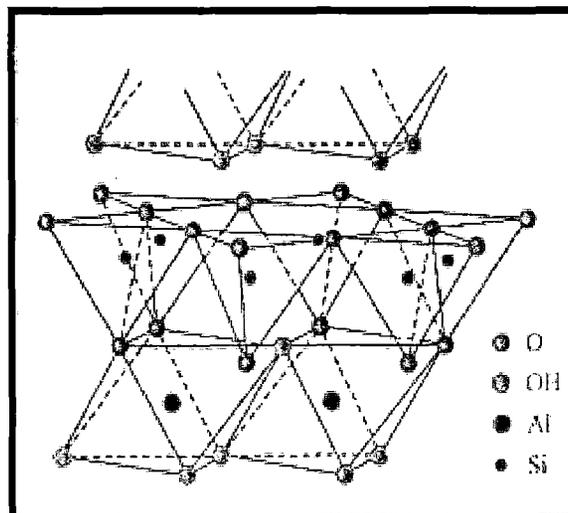


Fig. N°3. Estructura química de la caolinita [50]

Información General de la Caolinita:

Formula Química:  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

Composición: Porcentaje                      Peso Molecular = 258.16 g

Aluminio            20.90 % Al                      39.50 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Silicio              21.76 % Si                      46.55 %  $\text{SiO}_2$

Hidrogeno            1.56 % H                      13.96 %  $\text{H}_2\text{O}$

Oxigeno              55.78 % O

\_\_\_\_\_

100.00 %

\_\_\_\_\_

100.00 % = Total de óxidos

Formula Empírica:  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

Grupo Mineral: Silicatos

IMA Status: Especie válida (Pre-IMA) desde 1930

Localidad: Kao-Ling, China.

Nombre Original: Llamada así por la localidad, Kao-Ling, donde fue encontrada

Sistema cristalino: Triclínico

Clase: Pedial

Parámetros de celda:  $a = 5.13\text{Å}$ ,  $b = 8.89\text{Å}$ ,  $c = 7.25\text{Å}$ ,  $\beta = 104.5^\circ$

Cociente:  $a : b : c = 0.577 : 1 : 0.816$

Volumen:  $V = 320.11 \text{Å}^3$  (calculado para la celda unitaria)

Morfología: En masas terrosas sueltas o compactas formando finísimas escamas o laminillas. De carácter untuoso o magro al tacto según su cohesión. Raras veces en cristales laminares.

Color: Blanco, blanco grisáceo, amarillo pálido, verde grisáceo.

Densidad:  $2.63 \text{g/cm}^3$

Estos datos son los establecidos por la Sociedad Internacional de Mineralogía (IMA, pos sus siglas en ingles) [51].

## 4.2.6. Propiedades Fisicoquímicas

### 4.2.6.1. Capacidad de Intercambio catiónico

La causa principal de la capacidad de intercambio catiónico de la caolinita está en los enlaces rotos en los bordes de los cristales laminares (Grim, 1962). Los valores de esta propiedad se miden en miliequivalentes por 100g de arcilla seca, y varían de 3-15 para las caolinitas y hasta 80-150 para las esmectitas (montmorillonita) [49].

Las propiedades de sorción, tanto la adsorción como la absorción, que están relacionadas con las sustituciones y el área superficial de los cristales, son muy importantes en muchas aplicaciones industriales. La caolinita tiene un área y una carga superficial relativamente bajas comparada con la de otros minerales, tales como las esmectitas y los minerales fibrosos y por ello presenta propiedades de sorción relativamente bajas.

Con respecto a su morfología, las fotografías en el microscopio electrónico de barrido (SEM) de las partículas de caolinita (ver Fig. N° 4) muestran que, en general, tiene formas cristalinas de placas pseudoexagonales. En partículas muy pequeñas, y de apilamientos de placas con formas vermiculares cuando las partículas son mas groseras [49].



Fig. N° 4. Imagen de la caolinita en SEM. [49]

#### **4.2.6.2. Depósitos de Caolín en el Perú**

Los depósitos reconocidos de caolín se encuentran en las franjas de la Cordillera Occidental e Interandina. Los depósitos de origen magmático se encuentran próximos a yacimientos metálicos; Así por ejemplo, la lixiviación de volcánicos ácidos por gases residuales magmáticos se presenta en el yacimiento Providencia ubicado cerca al pórfido de cobre Michiquillay y en el diseminado de oro Yanacocha, en el departamento de Cajamarca. El caolín blanco del yacimiento Providencia contiene 63 % de caolinita aumentando su proporción a 75 % en la fracción < 2 micrones. El problema es la presencia en algunos sectores de impurezas como cristobalita u óxidos de hierro. Los caolines hidrotermales asociados con alunita se explotan como material para tallar esculturas [47].

Los caolines y arcillas refractarias de origen residual o sedimentario se presentan en la franja Interandina. La lixiviación más completa se presenta en los suelos formados en clima húmedo y cálido, sobre los cuales creció una vegetación intensa. Por lo general, las arcillas caoliníticas más puras se presentan debajo de los mantos de carbón. Depósitos cretáceos de arcillas refractarias en el pico de los mantos de carbón se explotan en el departamento de Junín [47].

Cerca de Huamachuco en el departamento de La Libertad existen numerosos mantos de caolines redepositados en la formación Cretáceo Chimú. Los caolines consisten de una mezcla de caolinitas y cuarzo con muy pocas impurezas (anatasa / óxido de titanio) que sin embargo, logran colorear algunos mantos en toda su longitud. El contenido de alúmina es superior a 25 % alcanzado a 36 %. Las fracciones de la muestra con granulometría < 2 micrones pueden contener más de 37 % de alúmina. El caolín se presenta en varios mantos paralelos con grosores que pueden alcanzar 35 m y extensiones de varios kilómetros [47].

#### **4.3 Dolomita**

La dolomita, denominada de esa forma en honor al geólogo francés Deodat Dolomieu, es un mineral compuesto de carbonato de calcio y magnesio  $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$ . Se produce una sustitución por intercambio iónico del  $\text{CaCO}_3$ .

La dolomita es un mineral bastante común en las rocas sedimentarias continentales y marinas, se puede encontrar en capas de varios cientos de metros, y es uno de los minerales más difundidos en las rocas sedimentarias carbonatadas; se forma por la acción del agua rica en magnesio, sobre depósitos calcáreos, en donde se produce una progresiva sustitución del calcio por el magnesio; a este proceso se le denomina dolomitización, y es un caso concreto de los procesos de sustitución en general o metasomatismo (sustitución de una sustancia por otra), también se forma por actividad hidrotermal [52].

De color rosa y raya blanca, con brillo vítreo algo perlado, tiene dureza 3.5 a 4 en la escala de Mohs. Su densidad varía entre 2.86 a 3.10. Cristaliza en el sistema hexagonal, generalmente en romboedros. También se utiliza como fundente en metalurgia, manufactura de cerámica, pinturas y cargas blancas y como componente para fabricar el vidrio. Está totalmente proscrita como mineral en el clinker del hormigón por el contenido en MgO ya que da una alta expansividad.

Información General de la Dolomita:

Formula Química:  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

Composición:	Porcentaje:	Peso Molecular = 184.40 g
Calcio	21.73 % Ca	30.41 % CaO
Magnesio	13.18 % Mg	21.86 % MgO
Carbono	13.03 % C	47.73 % CO <sub>2</sub>
Oxígeno	52.06 % O	
	—————	—————
	100.00 %	100.00 % = Total de óxidos

Formula Empírica:  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

Grupo Mineral: Carbonatos

IMA Status: Especie válida (Pre-IMA) desde 1791

Localidad: Véneto y Trentino-Alto Adagio, Alpes Italianos.

Nombre Original: Llamada así en honor al geólogo francés Deodat Dolomieu quien la descubrió.

Sistema cristalino: Trigonal

Clase: Romboédrico 3

Parámetros de celda:  $a = 4.8012\text{Å}$ ,  $c = 16.002\text{Å}$

Cociente:  $a : c = 1 : 3.333$

Volumen:  $V = 319.45 \text{Å}^3$  (calculado para la celda unitaria)

Morfología: Normalmente se presentan como cristales romboédricos incoloros, blancos, rosados o amarillos, por lo general en cristales de hábito deformado, muy aplastados, curvos en forma de silla de montar o en formas masivas, compactas, espáticas, sacaroides o en forma de pequeñas geodas (en dolomías).

Color: blanco, gris rosado o negro, pero predomina el incoloro o blanco grisáceo.

Densidad:  $2.8 - 3.1 \text{ g/cm}^3$ , Promedio =  $2.84 \text{ g/cm}^3$

Estos datos son los establecidos por la Sociedad Internacional de Mineralogía (IMA, por sus siglas en ingles) [53].

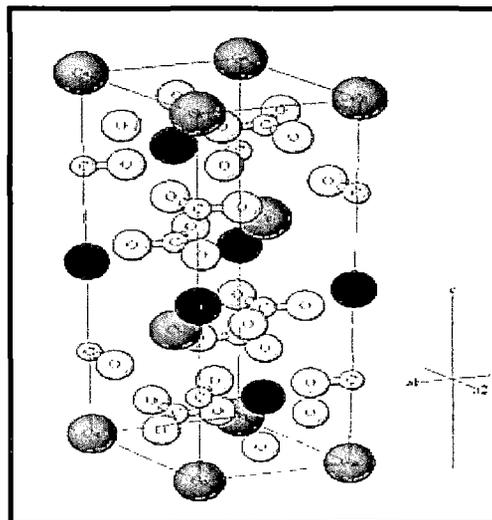


Fig. N°5. Estructura química de la dolomita [54]

### **4.3.1. Propiedades Fisicoquímicas**

#### **4.3.1.1. Neutralización y adsorción**

Las propiedades fisicoquímicas que posee la dolomita son neutralización de las aguas ácidas, adsorción de metal pesado en solución y sedimentación de metal pesado en suspensión [55].

Los adsorbentes como la dolomita, separan los sólidos por atracción superficial y permiten su fácil filtración. Estas sustancias de carácter químico sirven para separar impurezas en dispersión por emulsión que no pueden sedimentarse ni ceden a la centrifugación [55].

La dolomita y calcita, presentan la mayor capacidad de neutralización de los minerales comunes. Ciertos metales pesados como Cu, Zn y Pb precipitan como carbonatos cuando el pH asciende, otros como el Cd es adsorbido en la estructura. Existen otros elementos como As, Mo, Se y Cr que son más móviles a pH alcalinos [56].

#### **4.3.2. Yacimientos o depósitos de Dolomita en el Perú**

El yacimiento de la dolomita natural se encuentra comprendido entre la cordillera central y oriental de la parte central del Perú.

Yacimientos de dolomita se encuentran en Pacasmayo, Bagua y Rioja, Lima y Junín.

En el Sur se ubican las plantas de beneficio “Calminsa”, “Cementos Yura” y “Las Salinas” en Arequipa.

### **4.4 Adsorción**

La adsorción es un fenómeno superficial que se puede definir como el enriquecimiento de uno o más componentes en la región entre dos fases, conocida como interfase o capa interfacial. En el presente contexto, una de las fases es necesariamente un sólido, el adsorbente, y la fase móvil un fluido, que puede ser gas o líquido. El compuesto que se encuentra en la superficie se denomina adsorbato, y la sustancia en la fase fluida capaz de ser adsorbida es el adsorbible. Si el adsorbato es un gas, éste puede ser un compuesto puro o

una mezcla. Si la fase fluida es un líquido, éste puede ser un componente puro, una mezcla de líquidos miscibles o una disolución. En el caso de que la fase móvil no sea un componente puro, se producirá una competencia entre las distintas sustancias durante el proceso de adsorción [57].

En algunos sistemas, el proceso de adsorción viene acompañado por absorción, que ocurre cuando las moléculas del adsorbible atraviesan la capa superficial del adsorbente y penetran en el seno del sólido. Si el proceso de absorción viene acompañado de una reacción química se denomina quimisorción. A veces es difícil distinguir entre adsorción y absorción; entonces es conveniente usar el término más amplio sorción, que abarca ambos fenómenos [57].

Las fuerzas intermoleculares implicadas en el proceso de adsorción son de la misma naturaleza que las fuerzas existentes en el seno de un líquido o de un sólido. En el interior de una fase, las fuerzas que mantienen unidas las diferentes partes de la misma se encuentran compensadas en todas direcciones. Este equilibrio de fuerzas se altera en la superficie del adsorbente, como consecuencia del acercamiento de las moléculas de adsorbible. Cuando el balance de fuerzas en la superficie no está compensado, aparece una fuerza atractiva neta normal a la superficie, responsable del fenómeno de adsorción. La energía de adsorción determina el tiempo que permanecen en la superficie del adsorbente las distintas especies [57].

La adsorción que resulta de la influencia de las fuerzas de Van der Waals es esencialmente de naturaleza física. Debido a que estas fuerzas no son fuertes, la adsorción puede ser revertida fácilmente. En algunos sistemas, las fuerzas adicionales atan las moléculas adsorbidas a la superficie sólida, estas son de naturaleza química, implicando intercambio o distribución de electrones, o posiblemente moléculas formando átomos o radicales. En tales casos el término de adsorción química es usado para describir el fenómeno. Este último no se revierte tan fácilmente como la adsorción física, y la regeneración puede ser un problema. La adsorción química se restringe a apenas una capa de moléculas sobre la superficie [58].

#### **4.4.1 Naturaleza de los Adsorbentes**

Los adsorbentes están disponibles como gránulos irregulares o estructuras porosas. El pequeño tamaño refleja la necesidad de empaquetar tanta área superficial como sea posible dentro de un pequeño volumen y al mismo tiempo de reducir al mínimo la caída de presión del flujo a través del filtro. Para que un adsorbente sea eficiente debe cumplir las siguientes características: [58]

- Debe tener un área superficial interna muy grande.
- El área a través de los poros debe ser accesible para poder admitir a las moléculas que se fijarán por adsorción. Es también una ventaja si los poros son bastante pequeños como para retener las moléculas que no deseamos adsorber.
- El adsorbente debe tener la capacidad de fácil regeneración.
- El adsorbente debe tener un largo tiempo de vida útil.
- El adsorbente debe ser mecánicamente fuerte como para soportar presiones, manipulaciones y vibraciones, que son características de cualquier uso industrial.

#### **4.4.2 Adsorción de Cationes Metálicos**

Como intercambiadores catiónicos, las arcillas son eficaces para el control de iones en solución. Su eficacia es dictada por el afán de lograr equilibrio entre los iones de la solución y sus sitios intercambiables. Sin embargo, las arcillas son las más útiles para el control de agentes contaminantes catiónicos cuando el mecanismo de la adsorción se extiende más allá del intercambio catiónico. Este es particularmente el caso para los iones de metales pesados. La adsorción de metales pesados por los minerales arcillosos puede ocurrir vía los hidróxidos [59].

#### **4.4.3 Mecanismos de Adsorción de Iones de Metales Pesados**

Se ha encontrado experimentalmente que las arcillas adsorben mejor a los cationes metálicos pesados que a los cationes alcalinos y alcalinos térreos. La adsorción de iones de metales pesados por las arcillas es un proceso complejo, debido a su fuerte tendencia a formar enlaces covalentes [59]. El grado de adsorción no es simplemente una función de la capacidad del intercambio

catiónico (CIC) de la arcilla, esto es porque la adsorción de iones metálicos pesados implica una variedad de procesos, incluyendo: la complejación de la superficie, que puede ser: directa (interior de la esfera) o indirecta (exterior de la esfera), simple intercambio catiónico, y precipitación de la superficie [59].

La adsorción compleja puede ser clasificada como superficie compleja de esfera-exterior o superficie compleja de esfera-interior. Una superficie compleja de esfera-exterior tiene por lo menos una molécula de agua incrustada entre el adsorbato y el sitio adsorbente al cual está dirigido el adsorbato para formar una adsorción compleja. Por lo tanto, una superficie compleja de esfera-exterior contiene una especie solvatada del adsorbato. Una superficie compleja de esfera-interior, por el contrario, no tiene ninguna molécula de agua interpuesta entre el adsorbato y el sitio adsorbente que enlazara al adsorbato. Por lo tanto, la formación de complejo de esfera-interior implica una especie desolvatada del adsorbato [60].

La Fig. 6 ilustra la estructura del complejo de superficie de esfera-exterior formado entre  $\text{Na}^+$  y un sitio superficial en el plano basal del mineral de la montmorillonita [60].

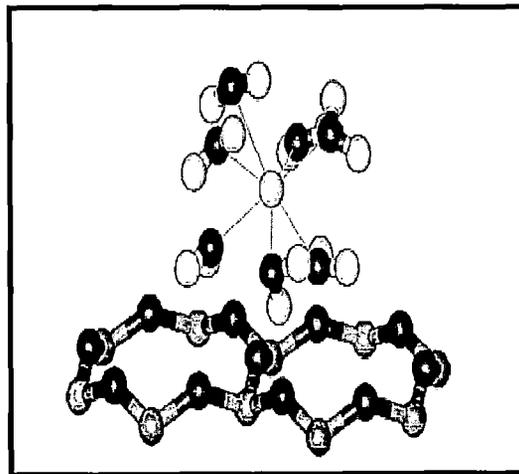


Fig. Nº 6. Superficie compleja de esfera-exterior formada entre el  $\text{Na}^+$  y un sitio cerca al siloxano tetraédrico en la montmorillonita. La capa de solvatación se compone de siete moléculas de agua coordinadas al  $\text{Na}^+$  [60].

El catión de  $\text{Na}^+$  que tiene carga contraria a la carga estructural negativa, desarrollada como resultado de sustituciones isomorfas dentro de la capa mineral de la arcilla, tiende a adsorber especies solvatadas en el plano basal (plano de anillos hexagonales de los iones de oxígeno) cerca al déficit de carga negativa originado en la hoja octaédrica por sustitución de un catión bivalente por  $\text{Al}^{3+}$  [60, 61].

Este modo de adsorción ocurre como resultado de las fuertes características de solvatación de  $\text{Na}^+$  y el impedimento físico al contacto directo entre  $\text{Na}^+$  y el sitio de carga negativa presentado por la estructura de capa de la montmorillonita. La manera en la que esta carga negativa se distribuye en la superficie del siloxano no es muy conocida, pero si la carga tiende a ser deslocalizada también se prestaría a la complejación de superficie de esfera-exterior [60, 61].

La Fig. N°7 ilustra la estructura de un complejo de superficie de esfera-exterior formado entre  $\text{Pb}^{2+}$  y un sitio superficial hidratado en el plano (0001) expuesto en el óxido del aluminio (corindón). Este plano comprende anillos triangulares de 6 iones de oxígeno ligados en las caras expuestas a octaedros  $\text{AlO}_6^{3-}$ , con cada  $\text{O}^{2-}$  enlazado a un par de átomos vecinos de  $\text{Al}^{3+}$  [60].

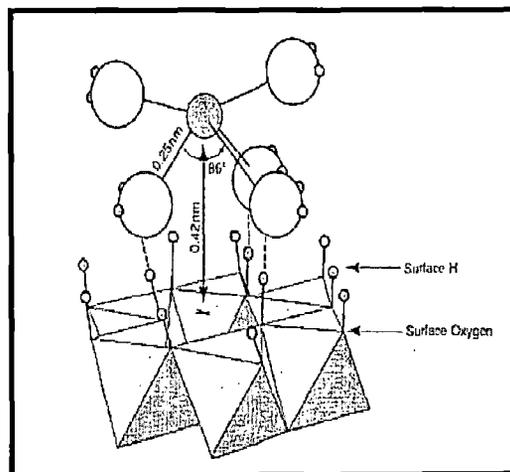


Fig. N° 7. Complejo superficial de esfera-exterior formado entre  $\text{Pb}^{2+}$  y la superficie OH en el plano (0001) dentro del corindón (mineral formado de óxido de aluminio). El complejo es estabilizado por los enlaces de hidrógeno (líneas discontinuas) entre las moléculas de agua y los grupos OH de la superficie. El catión de plomo está coordinado a 5 moléculas de agua [60].

La Fig. N° 8 ilustra la estructura de un complejo de superficie de esfera-interior formado entre  $K^+$  y la superficie del siloxano en la montmorillonita cuando es hidratado por dos monocapas de moléculas de agua. El  $K^+$  está destinado directamente al sitio cargado negativamente en la superficie, que ha sido generado por la sustitución isomorfa de  $Al^{3+}$  por  $Si^{4+}$  en uno de los tetraedros  $(SiO_4)^{4-}$  de la hoja tetraédrica en la estructura de capas. La carga negativa está bien localizada en el trío de iones de oxígeno que forman la base del tetraedro, y esta localización, junto con la pobre tendencia solvatante del  $K^+$  facilita la complejación de esfera-interior [60, 62].

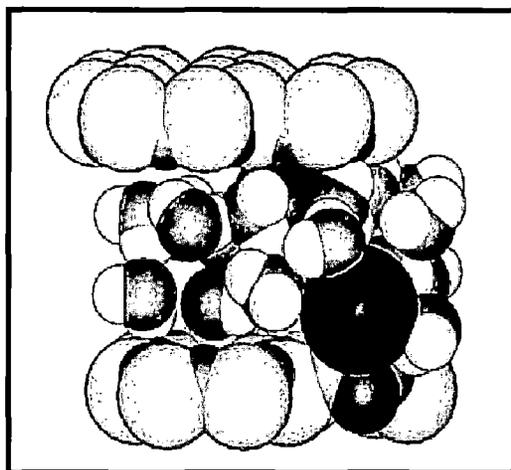


Fig. N° 8. Complejo superficial de esfera-interior formado entre  $K^+$  y un sitio tetraédrico de carga en la montmorillonita. El catión está coordinado a ocho átomos de oxígeno, dos de ellos están en la superficie más cercana del siloxano de la capa tetraédrica [60].

La adsorción de cationes metálicos pesados puede ocurrir en diferentes sitios en la estructura del aluminosilicato, y el sitio implicado puede variar con cada metal pesado en particular [59]. Usando modelos para la adsorción-desorción de cobre y cadmio por montmorillonita, Undabeytia [63] encontró que estos iones metálicos pueden ser adsorbidos por complejación superficial tanto de esfera-exterior como de esfera-interior, así como también en sitios interlaminares.

El pH del ambiente tiene a menudo una fuerte influencia en el grado de adsorción porque afecta la naturaleza de los cationes de metales pesados. Generalmente, el pH alto favorece la adsorción a través de la producción de hidróxido-cationes. Por ejemplo, el plomo es retenido solo fuertemente por las arcillas siempre que el pH sea suficientemente alto para asegurarse de

que ocurre la precipitación del plomo. Los pHs altos ayudan a entender el por qué de la afinidad de la arcilla hacia los metales pesados antes que a los alcalinos térreos, probablemente debido a la gran tendencia de iones de metales pesados a hidroxilizar [59].

La preferencia de la bentonita para los iones de metales pesados que son adsorbidos por intercambio catiónico disminuye en el siguiente orden:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$  [27]. Churchman y Gates [59] expresan que Tiller, en 1996, dedujo que las energías de enlace entre la arcilla y algunos metales pesados tienen la siguiente secuencia:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} \approx \text{Mn}^{2+}$ . Esto sugiere el importante papel desempeñado por los hidróxido-cationes en la adsorción. Varios autores han llegado a la conclusión que el mecanismo de adsorción de cationes de metales pesados por la montmorillonita no estaba nada claro. Churchman y Gates [59] también expresan que Jackson, en 1998, ha dado la siguiente secuencia de afinidad entre la montmorillonita y algunos cationes pesados:  $\text{Ca}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ .

Según lo observado, la capacidad de diferentes tipos de arcilla para adsorber metales pesados no sigue necesariamente el orden del intercambio catiónico. Además, sus afinidades pueden variar con la concentración de la solución. Por ejemplo, la illita es más eficaz que la montmorillonita en altas concentraciones de  $\text{Cu}^{2+}$ , pero el orden se invierte en concentraciones bajas [59]. Según Lagaly [64], la selectividad de la montmorillonita para cationes generalmente depende de la restricción de la expansión interlamina, siendo mínima para la montmorillonita sódica.

En resumen podemos decir que las leyes que gobiernan la selectiva adsorción y la liberación de iones de metales pesados por las arcillas y los minerales de la arcilla son tan numerosas y diversas que no pueden ser reducidas a una fórmula predictiva [59].

Además diversos factores y variabilidad de las condiciones ambientales han llevado a contradicciones entre los resultados experimentales de los diferentes investigadores [59]. Uno de los principales argumentos que cuestiona los

mecanismos propuestos es que en su mayoría se refieren a escalas macroscópicas.

#### 4.4.4. Equilibrio de Adsorción

El equilibrio de adsorción es un concepto dinámico que se da cuando la velocidad con la que se fijan las moléculas del adsorbato sobre una superficie (adsorbente) se iguala a la velocidad a la cual ocurre la desorción [58].

La mayoría de las teorías de adsorción se han desarrollado para sistemas gas-sólido debido a que el estado gaseoso se entiende mejor que el líquido.

La capacidad de adsorción de un adsorbente para un adsorbato en particular implica la interacción de tres propiedades: la concentración  $C$  del adsorbato en la fase líquida, la concentración  $C_s$  del adsorbato en la fase sólida y la temperatura  $T$  del sistema. Si una de estas propiedades se mantiene constante, las otras dos pueden ser graficadas para representar el equilibrio. La práctica más común es mantener la temperatura constante y graficar  $C$  versus  $C_s$  para obtener una isoterma de adsorción [58].

La adsorción en fase líquida está influenciada por muchos factores tales como el pH, tipo de adsorbente, la solubilidad del adsorbato en el solvente, y temperatura [65].

Una de las ecuaciones más usadas y la más adecuada para representar isothermas de adsorción para líquidos fue propuesta por Freundlich (Fig. N°9), donde en base a varios experimentos determinó que la ecuación que mejor correlaciona la adsorción debería tener la forma,

$$C_s/m_{ads} = q = K_f C_e^{1/n}, \quad (1)$$

Donde:  $C_s$  = concentración del adsorbato en el adsorbente,  $m_{ads}$  = masa del adsorbente,  $q$  = masa del adsorbato adsorbido por unidad de masa de adsorbente,  $K_f$  = factor de Freundlich,  $C_e$  = concentración del adsorbato en la solución en equilibrio después de la adsorción,  $1/n$  = constante de intensidad de Freundlich.

Para poder determinar las constantes de Freundlich se toman logaritmos de la ecuación (2) y se grafica la isoterma en escala logarítmica [66].

$$\text{Log } q = \text{Log } K_f + \frac{1}{n} \text{Log } C_e \quad (2)$$

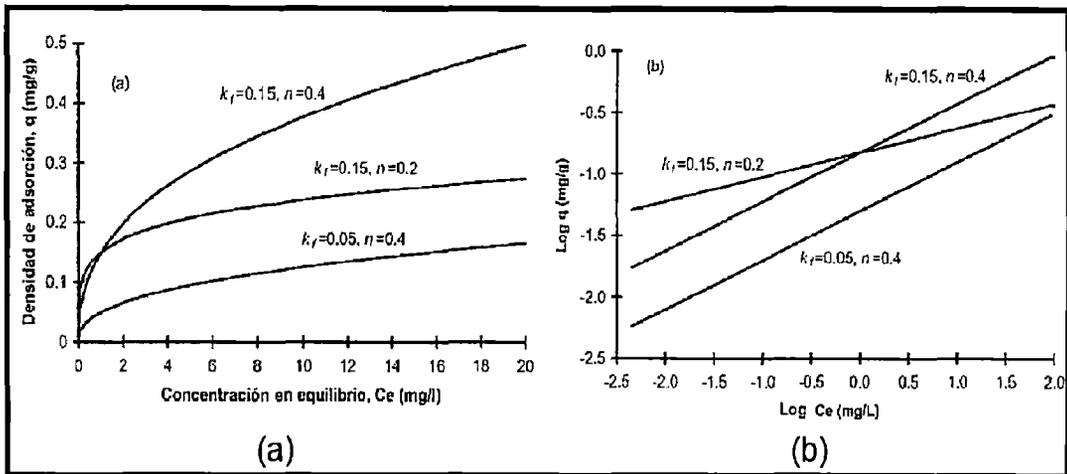


Fig. N° 9. Isotherma de adsorción de Freundlich. (a) Escala normal y (b) Escala logarítmica. La isoterma de Freundlich es la más adecuada para representar la adsorción de fase sólido-líquido.

#### 4.4.5. Filtros Compactos

Los filtros compactos o adsorbentes compactos son mayormente utilizados en procesos industriales y/o comerciales. En la adsorción, dentro del filtro, las concentraciones en la fase líquida y en la fase sólida varían con el tiempo a lo largo del filtro [67]. Un filtro compacto constituye un reactor de adsorción donde ocurrirá el proceso de adsorción dinámica [65].

Los adsorbentes usados normalmente para estos casos son: carbón activado, zeolita, materiales cerámicos compactos, etc. La adsorción dinámica es un problema de transferencia de masa. En este punto se discutirá la aplicación más simple de la adsorción dinámica, es decir, el uso de un adsorbente para la eliminación de alguna impureza o contaminante de un líquido utilizando un filtro de adsorción (ver Fig. N° 10).

El filtro tiene una superficie transversal  $A$ , una longitud de largo  $D$ , y masa adsorbente  $M$  (ver Fig. N° 10). El filtro se puede dividir en tres zonas: (I) Zona de equilibrio, (II) Zona de transferencia de masa (ZTM) de longitud  $D_0$ , y (III) Zona no usada [68, 69, 70]. El ancho y la forma de la zona de transferencia de masa dependen de la isoterma de adsorción, de la velocidad de flujo, de la velocidad de transferencia de masa hacia las partículas y la difusión en los poros. Se han publicado varios métodos teóricos que predicen la zona de transferencia de masa, siendo los resultados en su mayoría inexactos a causa de muchas incertidumbres debidas a los patrones de flujo y a las correlaciones para predecir la difusión y la transferencia de masa. Por lo tanto, se necesita hacer experimentos en el laboratorio para determinar los resultados

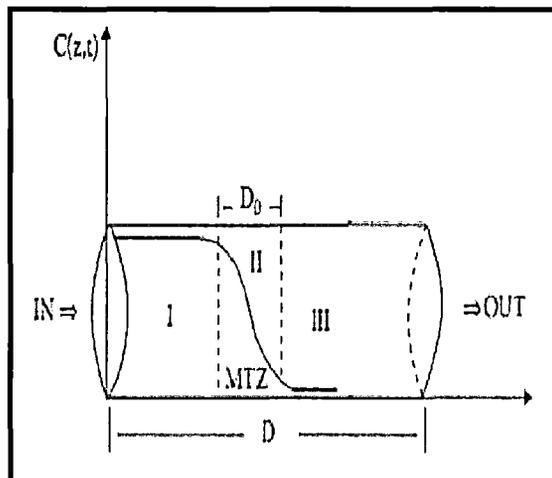


Fig. N° 10. Representación esquemática de un filtro, esta figura representa la manera en que el adsorbato se distribuye a lo largo de su longitud  $D$  durante el ciclo de adsorción. IN y OUT representan la entrada y la salida del fluido en el filtro, respectivamente I, II y III son las zonas de adsorción,  $D_0$  es el ancho de la zona de transferencia de masa.

Un buen proceso de adsorción con un adsorbente compacto debe satisfacer los siguientes puntos:

- Tiempo de residencia. El contacto del fluido o tiempo de residencia con el adsorbente debe ser suficientemente largo para asegurar el transporte de las moléculas del adsorbato hacia los sitios de adsorción [65].
- Tamaño de partícula. El tamaño de poro en el adsorbente no debe ser muy pequeño para no experimentar grandes caídas de presión y flujos bajos [65].

- Longitud del reactor. Puesto que el tiempo de residencia es relativamente largo, entonces la longitud del reactor no debe ser muy larga para lograr las capacidades necesarias de adsorción [65].

#### 4.4.6. Curva de Ruptura

Los datos derivados por el proceso de adsorción en el filtro producen un perfil de concentraciones que se conoce como la curva de ruptura. Está representada en la Fig. N° 11, donde:  $C_0$  es la concentración inicial,  $C_b$  es la concentración en el punto de ruptura, y  $V_s$  es el volumen de solución filtrado hasta el tiempo de saturación [65,71].

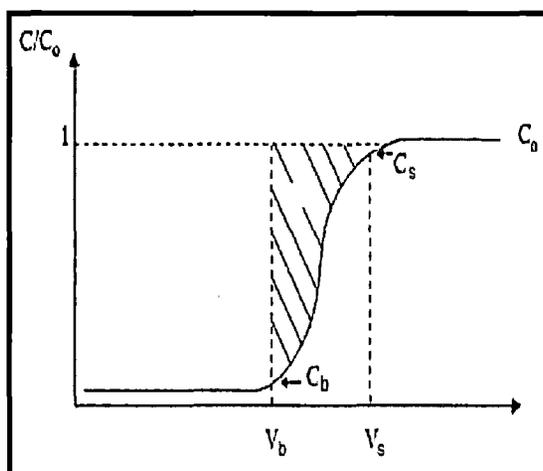


Fig. N°11. Curva de ruptura en un proceso de adsorción. Muestra la dependencia entre la concentración del adsorbato presente en la solución filtrada, y el volumen de solución filtrada.

El tiempo en el cual ocurre el punto de ruptura es llamado el tiempo de ruptura  $t_b$ . Con frecuencia el punto de ruptura se toma cuando la concentración relativa  $C/C_0 = 0,05$  o  $0,10$  y, el punto de saturación se toma cuando  $C/C_0 = 0,95$  [67]. Para un eficiente proceso de adsorción, la operación debe ser parada justo antes del tiempo de ruptura. Si la operación se extiende más allá del punto de ruptura, la concentración del adsorbato en la solución aumenta rápidamente tal como es mostrado en la curva de ruptura de la Fig. N° 11.

Mediante un simple balance de masa se puede demostrar que el área limitada por la curva de ruptura y la ordenada para  $C/C_0 = 1,0$  es proporcional a la cantidad total de adsorbato retenido para un determinado volumen filtrado [67]. El volumen proporcional a la masa total de adsorbato retenido está representado

por la zona sombreada  $A_1 + A_2$  de la Fig. N° 12 y se calcula mediante la ecuación (3),

$$V_t = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dV, \quad (3)$$

Donde  $V_t$  es el volumen equivalente a la capacidad del filtro hasta el punto de saturación. El volumen proporcional a la masa de adsorbato retenido en el filtro hasta el punto de ruptura  $t_b$  está representado por la zona sombreada  $A_1$  y se calcula mediante la ecuación (4),

$$V_{uz} = \int_0^{V_b} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dV, \quad (4)$$

Donde  $V_{uz}$  es el volumen equivalente a la capacidad del filtro hasta el punto de ruptura. El valor  $V_{uz}$  suele ser muy cercano al de  $V_b$  [72].

Los valores de  $V_t$  y  $V_{uz}$  multiplicados por la concentración inicial  $C_0$  dan la masa de adsorbato retenido hasta el punto de saturación y ruptura, respectivamente.

$$(A_1 + A_2) \propto \text{Masa total de adsorbato retenida} = C_0 V_t$$

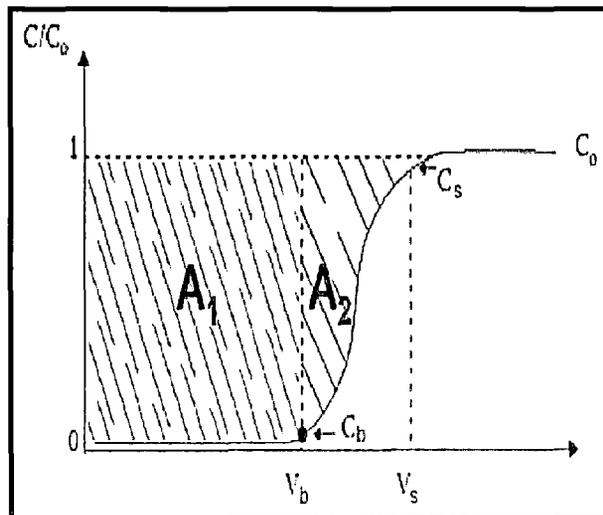


Fig. N°12. Determinación de la masa de adsorbato retenido en el filtro a partir de la curva de ruptura.  $A_1$  es proporcional la masa retenida hasta el punto de ruptura y  $A_1 + A_2$  es proporcional a la masa total retenida.

Un balance de masa del adsorbato que fluye a través de un incremento  $dz$  a lo largo del filtro tal como es mostrado en la Fig. N° 12 nos da:

$$uA\varepsilon C - [uA\varepsilon C + d(uA\varepsilon C)] = \text{Perdidas por adsorción} \quad (5)$$

$$uA\varepsilon C - \left[ uA\varepsilon C + \frac{\partial(uA\varepsilon C)}{\partial z} dz + \frac{\partial(uA\varepsilon C)}{\partial t} dt \right] = \text{Perdidas por adsorción} \quad (6)$$

Reescribiendo y reordenando la ecuación tenemos:

$$uA\varepsilon C - \left[ uA\varepsilon C + \frac{\partial(uA\varepsilon C)}{\partial z} dz \right] = \frac{\partial(uA\varepsilon C)}{\partial t} dt + \text{Perdidas}$$

$$\text{Entrada} - \text{Salida} = \text{Acumulación} + \text{Perdidas por adsorción}$$

Donde:  $u$  = concentración del adsorbato en fase líquida,  $A$  = área transversal del adsorbente,  $\varepsilon$  = fracción de volumen vacío del adsorbente,  $C$  = concentración del adsorbato en fase líquida [58].

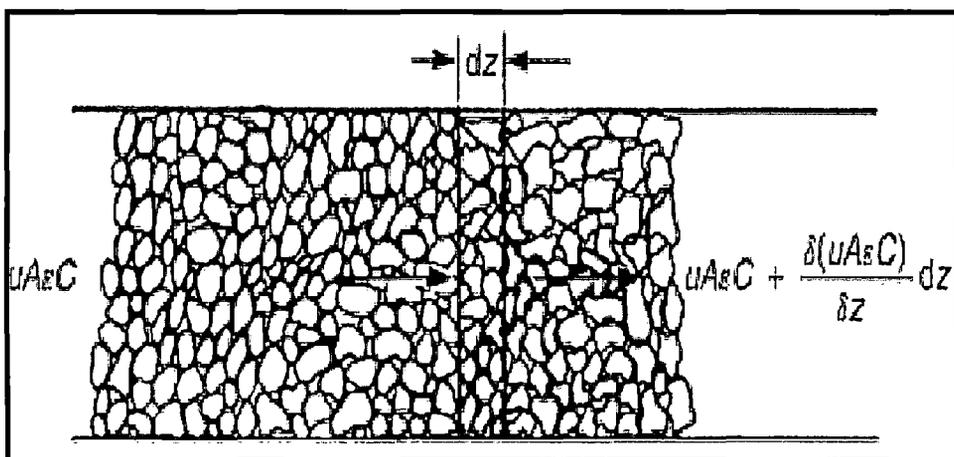


Fig. N°13. Conservación del adsorbato en un diferencial del filtro.

La razón de pérdida de adsorción de la fase líquida es igual a la razón de ganancia en la fase adsorbida, entonces,

$$\text{Razón de adsorción} = \frac{\partial[(1-\varepsilon)A C_s dz]}{\partial t}, \quad (7)$$

Donde  $C_s$  = concentración del adsorbato contenido en el filtro. Entonces la ecuación (6) se convierte en:

$$u \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{1}{m} \frac{\partial C_s}{\partial t}, \quad (8)$$

Donde:  $m = \varepsilon / (1 - \varepsilon)$ .

Si se realiza una isoterma de adsorción utilizando como adsorbente el filtro pulverizado, entonces en todas las posiciones a lo largo del filtro las concentraciones en la fase líquida y la fase adsorbida estarían relacionadas por dicha isoterma.

Si la isoterma de adsorción es escrita como  $C_s = f(C)$ , entonces la ecuación (8) puede ser reescrita como:

$$u \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{1}{m} \frac{\partial C_s}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial t} \quad (9)$$

$$u \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{1}{m} f'(C) \frac{\partial C}{\partial t} \quad (10)$$

Si se asume que todo el adsorbato en la fase líquida pasa al adsorbente o filtro (esto ocurre antes del punto de ruptura), entonces se puede escribir que:

$$\left( \frac{\partial C}{\partial t} \right)_z = - \left( \frac{\partial C_s}{\partial z} \right)_t \left( \frac{\partial z}{\partial t} \right)_C \quad (11)$$

De las ecuaciones (10) y (11), tenemos:

$$\left( u - \left[ 1 + \frac{1}{m} f'(C) \right] \frac{\partial z}{\partial t} \right) \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad (12)$$

Entonces:

$$\left( \frac{\partial z}{\partial t} \right)_C = \frac{u}{1 + \frac{1}{m} f'(C)} \quad (13)$$

La ecuación (13) es una de las más importantes para describir el equilibrio. El principio se refiere a la forma en que la onda o función de adsorción cambia a medida que avanza a lo largo del filtro.

Con el fin de obtener el punto de ruptura, la ecuación (13) puede ser integrada manteniendo constante  $C$ , la cual nos da:

$$\frac{ut}{1 + \frac{1}{m} f'(C)} = Z - Z_0 \quad (14)$$

Donde  $z_0$  es la posición en la cual  $C$  está en su valor inicial. Para un adsorbente inicialmente libre de adsorbato,  $z_0$  es cero para todos los valores de  $C$  [58].

#### 4.5 Filtración

La filtración es la separación de partículas sólidas a partir de un fluido haciéndolo pasar a este a través de un medio filtrante sobre el que se depositan los sólidos. El fluido puede ser un líquido o un gas. Debido a la enorme variedad de materiales existentes para filtrar y las diferentes condiciones de operación de los procesos, se han desarrollado numerosos tipos de filtros. Los filtros se dividen en dos grandes grupos: filtros clarificadores y filtros de torta, estos últimos a su vez se subdividen en varios tipos (filtros de prensa, de carcasa, continuos, discontinuos, de tambor rotatorio, etc.)

Los clarificadores retiran pequeñas cantidades de sólidos para producir un gas claro o líquidos transparentes tales como bebidas. Los filtros de torta separan grandes cantidades de sólidos en forma de una torta de cristales o de lodo [67].

El fluido circula a través del medio filtrante en virtud de una diferencia de presión, la cual puede ser atmosférica o superior. Presiones superiores a la atmósfera pueden generarse por acción de la fuerza de gravedad actuando sobre una columna de líquido o por medio de una bomba.

La mayoría de los filtros industriales son filtros de presión o de vacío. Pueden ser también continuos o discontinuos, dependiendo de que la descarga de los sólidos filtrados se realice de manera continua o intermitente.

#### 4.5.1 Porosidad

La porosidad es una medida de los espacios vacíos en un material adsorbente, está definida con la fracción del volumen vacío sobre el volumen total, su valor oscila entre 0-1. La porosidad también es conocida como fracción de volumen vacío y se expresa como:

$$\varepsilon = \frac{V_0}{V_T}, \quad (15)$$

Donde:  $\varepsilon$  = porosidad volumétrica,  $V_0$  = volumen vacío del adsorbente y  $V_T$  = volumen total de adsorbente.

La capacidad de absorción de agua o porosidad másica se puede determinar sumergiendo el adsorbente compacto en agua y se define como:

$$\varepsilon_m = \frac{m_s - m_0}{m_0}, \quad (16)$$

Donde:  $\varepsilon_m$  = porosidad másica,  $m_s$  = masa del adsorbente después de haber sido sumergido en agua y  $m_0$  = masa del adsorbente seco.

Utilizando las ecuaciones (15) y (16) se puede determinar una forma más fácil de medir la porosidad volumétrica,

$$\varepsilon = \frac{V_0}{V_T} = \frac{\rho_m}{\rho_m + \frac{\rho_f}{\varepsilon_m}}, \quad (17)$$

Donde:  $\rho_m$  = es la densidad verdadera del adsorbente seco y  $\rho_f$  = densidad del fluido (agua)

La distribución de poros dentro de un adsorbente compacto son de diferentes formas. Cada poro, en forma individual, puede variar mucho en tamaño y forma dentro del adsorbente dado, y respecto a otro. Existen dos tipos de poros: poro abierto cuya cavidad o canal se comunica con la superficie del adsorbente, y poro cerrado cuya cavidad no se comunica con la superficie (ver Fig. N° 14) [73]

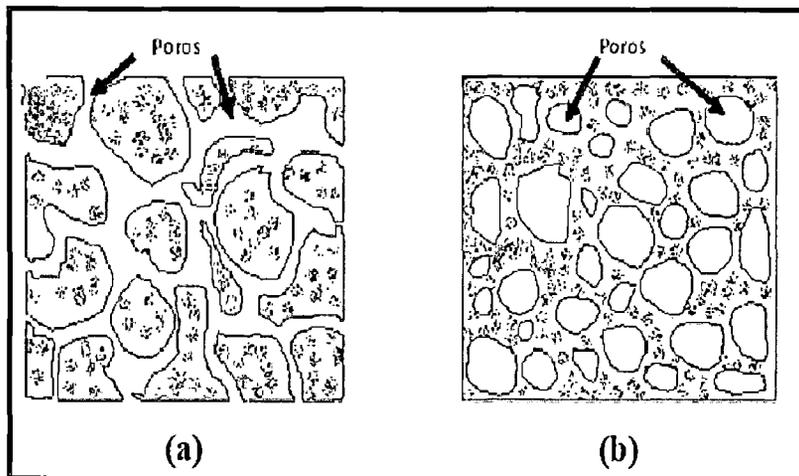


Fig. N°14. Estructura de (a) Un poro abierto, (b) Un poro cerrado

Una característica de mucho interés en los poros es el ancho de ellos, por ejemplo: el diámetro de un poro cilíndrico o la distancia entre los lados de un poro en forma de rendija. Una clasificación conveniente de los poros de acuerdo a su ancho promedio fue propuesta originalmente por Dubinin y ahora adaptada por la IUPAC. Esta clasificación se muestra en la tabla N° 1 [73].

Tabla N° 1. Clasificación de los poros de acuerdo a su ancho  $w$

	Ancho $w$
Microporos	Menor que 20 Å (2 nm)
Mesoporos	Entre 20 y 500 Å (2 y 50 nm)
Macroporos	Mayor que 500 Å (50 nm)

En los últimos años el rango de los microporos se ha subdividido en ultramicroporos y súper-microporos. También cabe decir que a través de los años se ha determinado un amplio y continuo rango de tamaños de poros, desde macroporos a mesoporos y microporos, llegando hasta los poros sub-atómicos.

#### 4.5.2. Permeabilidad y Ley de Darcy

Al estudiar el movimiento de fluidos en materiales porosos desde una perspectiva experimental y macroscópica es necesario hablar de la permeabilidad. La permeabilidad se define como la capacidad que tiene una roca de permitir el flujo de fluidos a través de sus poros interconectados (Guéguen y

Palciasukas, 1994). Si los poros de la roca no se encuentran interconectados no hay permeabilidad. Por lo tanto, la permeabilidad depende de la porosidad efectiva y, con ello, depende más específicamente del escogimiento de los granos, el grado compactación, el grado de cementación y la presencia de minerales de arcilla en una roca (Concepción, 2005). Generalmente la permeabilidad aumenta con la porosidad, lo que implica que para un mismo tipo de roca la relación entre estas dos propiedades petrofísicas se aproxima a una línea recta cuando la permeabilidad es graficada en escala logarítmica, sin embargo, cada tipo de roca exhibirá una relación particular (Chauveteau et. al, 1996).

La ley de Darcy es una ecuación experimental formulada por Henry Darcy (1885) y describe el flujo de un fluido a través de un medio poroso. La ley Darcy es una simple relación proporcional entre: el caudal de un fluido en un medio poroso, la viscosidad del fluido y la caída de presión a través del medio poroso [74].

$$Q = \frac{kA\Delta P}{\mu L} \quad \text{ó} \quad \frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu}{k} \cdot \frac{Q}{A} \quad (18)$$

Donde  $Q$  es el caudal,  $k$  es la permeabilidad del medio poroso,  $A$  es el área transversal del medio poroso,  $\mu$  es la viscosidad del fluido,  $\Delta P$  es la caída de presión a través del medio poroso y  $L$  es la longitud del medio poroso, Cabe recalcar que la ley de Darcy solo es válida para flujo laminar, es decir cuando el flujo es suave, ordenado y de baja velocidad. Una forma más general de representar la Ley de Darcy fue propuesta por Forchheimer, cuya ecuación está definida por,

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu}{k_D} v + \frac{\rho}{k_N} v^2, \quad (19)$$

Donde  $\Delta P$  es la caída de presión,  $L$  es la longitud del filtro,  $\rho$  y  $\mu$  son la densidad y viscosidad del fluido, respectivamente, y  $v = Q/A$ , también llamada “velocidad superficial”. Los parámetros  $k_D$  y  $k_N$  son conocidos como las constantes Darcyana y no Darcyana, respectivamente [75].

La ecuación generalizada de Darcy ó la ecuación de Forchheimer (19) puede ser levemente modificada para poder graficar los puntos de caudal obtenidos, entonces dicha ecuación puede escribirse como:

$$\frac{1}{L} = \frac{\mu}{\Delta P k_D A} Q + \frac{\rho}{\Delta P k_N A} Q^2 \quad , \quad (20)$$

$$\frac{1}{L} = \frac{\mu'}{k_D} Q + \frac{\rho'}{k_N} Q^2 \quad , \quad (21)$$

Donde:  $\mu' = \mu/\Delta PA$  y  $\rho' = \rho/\Delta PA^2$ . Con el caudal y longitud de cada filtro, y esta ecuación se pueden obtener los parámetros de Darcy.

## 5. MATERIALES Y MÉTODOS

### 5.1. Plan Experimental

En la Fig. N°15 se presenta el plan experimental en un diagrama de bloques:

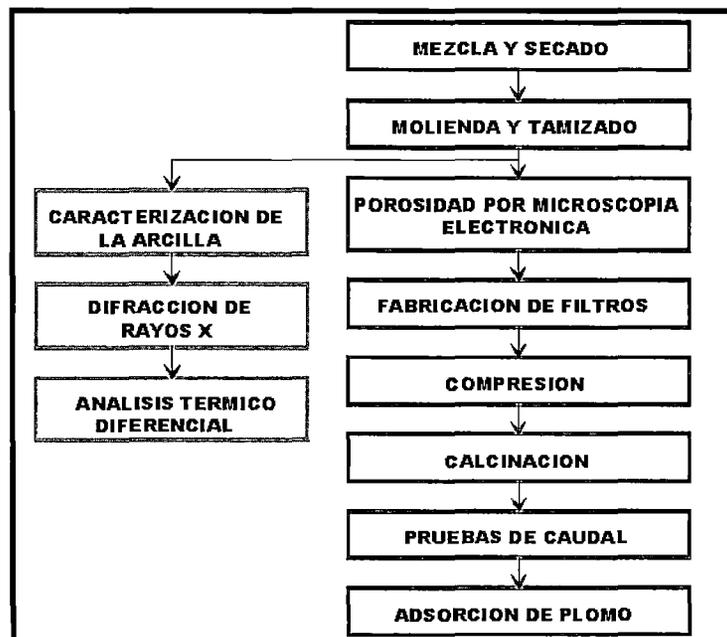


Fig. N°15. Plan Experimental

## 5.2. Caracterización de las arcillas

### 5.2.1. Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X es un método de alta tecnología no destructivo para el análisis de una amplia gama de materiales.

Los rayos X son radiación electromagnética de alta energía y corta longitud de onda. La interacción de los rayos X con la materia principalmente ocurre en dos procesos:

a) Algunos fotones del haz incidente son desviados sin pérdida de energía, constituyen la radiación dispersada exactamente con la misma longitud de onda,  $\lambda$ , que la radiación incidente (es la que origina el fenómeno de difracción).

b) Los fotones pueden sufrir una serie de choques inelásticos al incidir sobre un blanco y su energía incrementa la temperatura de la muestra o da lugar al fenómeno de fluorescencia (absorción de energía y posterior emisión de parte de esta energía en forma de luz).

El fenómeno de difracción puede describirse con la Ley de Bragg, que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal.

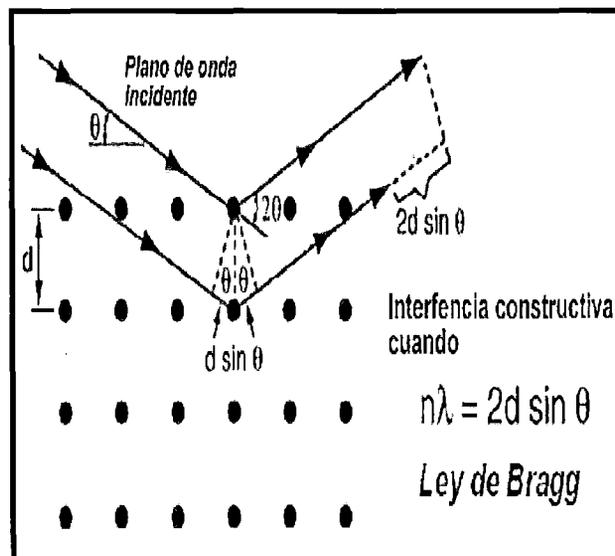


Fig. N°16. Difracción de rayos X producida por una red cristalina.

Donde:  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación,  $d$  es distancia entre los planos de red,  $\theta$  es el ángulo de incidencia entre el rayo y los planos de red del cristal y  $n$  es conocido como el orden de difracción.

El método utilizado para determinar los difractogramas de la arcilla montmorillonita fue el “método de difracción por polvos”, consiste en una muestra de muchas partículas diminutas y orientadas al azar que se expone a una radiación de rayos X monocromática. El esquema del difractómetro utilizado para determinar este análisis se muestra en la Fig. N°17. Una muestra S se coloca de modo que gire alrededor de un eje O. En el punto T se genera un haz monocromático de rayos X y las intensidades de los haces difractados se detectan en el contador C. El contador se instala en un lugar que pueda girar en torno al eje O y la posición angular, en función de  $2\theta$ , el cual se determina con una escala graduada. La muestra y el contador están acoplados de modo que una rotación  $\theta$  de la muestra representa un giro de  $2\theta$  del contador. La utilización de un filtro asegura un haz monocromático. El ángulo  $2\theta$  es el llamado ángulo de difracción y es determinado experimentalmente [76].

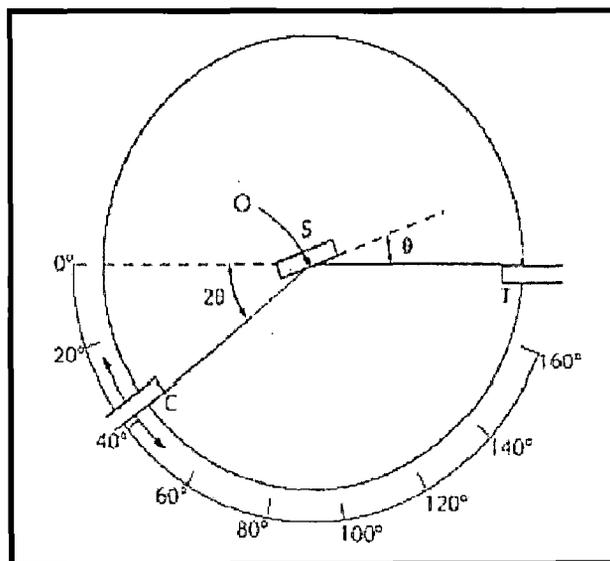


Fig. N°17. Esquema de un difractómetro de rayos X, donde T=fuente, C= detector y O= eje de giro.

### 5.2.2. Análisis Térmico Diferencial (ATD)

El análisis térmico en general es una técnica muy útil para determinar los cambios físicos y químicos que ocurren en una sustancia en función de la temperatura [77]. En el análisis térmico diferencial, la diferencia de temperatura

entre una muestra reactiva y una muestra de referencia no reactiva es determinada en función del tiempo, proporcionando información útil sobre las temperaturas, termodinámica y la cinética de reacciones. Si una reacción endotérmica ( $\Delta H > 0$ ) ocurre en la muestra, la temperatura de la muestra,  $T_s$ , disminuirá respecto a la temperatura de la referencia,  $T_r$ , que sigue el programa de calentamiento del horno. Si una reacción exotérmica ( $\Delta H < 0$ ) ocurre en la muestra, la respuesta estará en la dirección opuesta. La salida de la termocupla (transductor que produce un voltaje en función a la diferencia de temperatura)  $\Delta T = T_s - T_r$ , es registrada y graficada versus  $T_r$ , el resultado es mostrado en la Fig. N°18

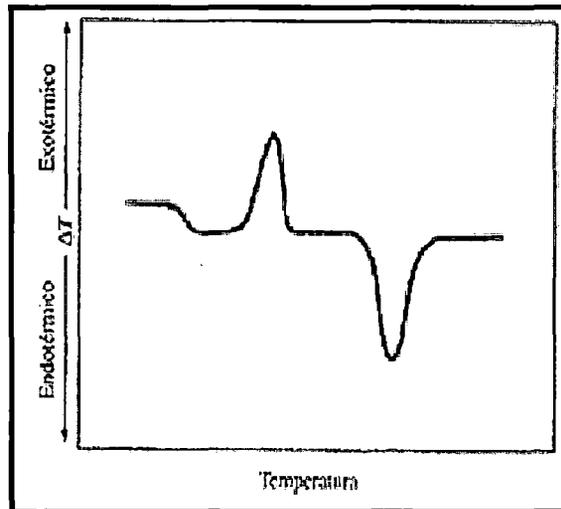


Fig. N°18. Diagrama típico ATD de un proceso endotérmico y exotérmico [78]

La Fig. 3.4. muestra un diagrama del analizador térmico diferencial, el equipo mide la diferencia de temperatura entre una "muestra" y una "referencia" que son expuestas a la misma programación de calor dentro del horno. El material referencia es cualquier sustancia, con la misma masa térmica que la muestra, que no va a experimentar transformación de temperatura en el rango de interés. La diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia es medida por una termocupla. La temperatura de la muestra se mide a través de la diferencia de voltaje entre los terminales  $T_s$ , y similarmente la temperatura de la referencia entre los terminales  $T_r$ . [78].

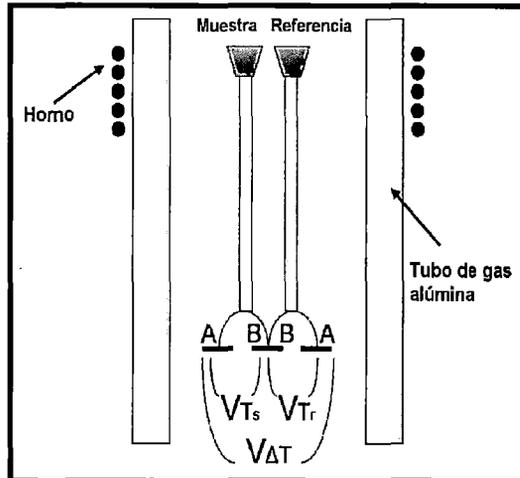


Fig. N°19. Diagrama esquemático de un analizador térmico diferencial

Cuando la muestra experimenta una transformación, absorberá calor (endotérmico) o liberará calor (exotérmico) correspondiente a cambios de energía térmica o a cambios de entalpía. Por ejemplo, la fusión de un material sólido absorberá calor, donde esa energía térmica es utilizada para promover la transformación de la fase. El instrumento detectará que la temperatura de la muestra está más fría que de la referencia, e indicará la transformación como "endotérmica" en un diagrama de variación de temperatura ( $\Delta T$ ) versus tiempo o temperatura (si la temperatura es proporcional al tiempo) [78].

La Fig. N°20. muestra un ejemplo donde ocurren transformaciones endotérmicas y exotérmicas, el diagrama ATD (izquierda) pertenece a la montmorillonita [78] y el diagrama ATD (derecha) pertenece a la caolinita [79].

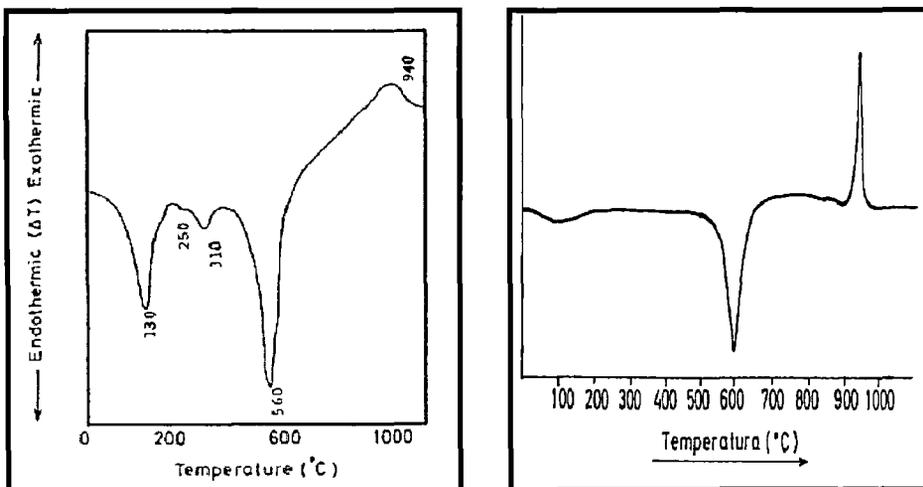


Fig. N° 20 Diagrama ATD típico de una montmorillonita (izquierda) y una caolinita (derecha).

El ATD puede proporcionar información de cómo una sustancia se transforma durante un proceso térmico. También puede determinar transformaciones en la termodinámica y la cinética del proceso.

Para las arcillas, las reacciones endotérmicas involucran una desorción del agua superficial (agua en la superficie exterior) y deshidratación (agua interlaminar) ocurrentes a bajas temperaturas (< 100-130 °C). La deshidroxilación ocurre a temperaturas más elevadas, así como también la fusión. Las reacciones exotérmicas están relacionadas con la recristalización a altas temperaturas que puede ser casi concurrentes con o después de la deshidroxilación y la fusión [80]. De esta forma el ATD se puede usar para identificar varios tipos de arcillas y minerales. Estos minerales pueden ser distinguidos determinando la temperatura en la cual los picos endotérmicos y exotérmicos ocurren [78].

La pérdida de hidroxilos en la montmorillonita en el rango de 450 a 650 °C es típico de la forma dioctaédrica de estos minerales. La deshidroxilación es más gradual en la forma trioctaédrica y puede continuar a temperaturas de hasta 850 °C [78]. En el caso de la caolinita la curva se caracteriza por una reacción endotérmica pronunciada, simétrica, en forma de V, que se inicia alrededor de 530°C y concluye alrededor de 680°C. Alrededor de 950°C se produce un máximo exotérmico pronunciado. Si bien la reacción de deshidratación culmina con el máximo alrededor de 600°C, la deshidroxilación completa se alcanza sólo alrededor de 800°C [79].

### **5.3. Análisis de Porosidad por Microscopía Electrónica**

La mayoría de las estructuras de grano y estructuras porosas se detectan y observan por diferentes métodos de microscopía: óptica, electrónica de barrido (SEM), y electrónica de transmisión (TEM).

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es comúnmente utilizado para el estudio de estructuras arcillosas porosas y todo tipo de arcillas en general porque introduce una vista magnificada y tridimensional de la superficie porosa, y con gran profundidad de foco. Con un microscopio electrónico de transmisión (TEM) estas superficies porosas no pueden ser observadas con facilidad. La

preparación de las muestras para un SEM es relativamente fácil, pues la mayoría solo requieren que estas sean conductoras [81]. Debido a la gran profundidad de foco del SEM, el cual está en el orden de 10  $\mu\text{m}$ , una superficie porosa e irregular como la del filtro permanecerá enteramente en el foco a altas ampliaciones [82]. El principio del SEM es muy conocido, la muestra es barrida con electrones acelerados que viajan a través de un cañón provistos de óptica adecuada, luego un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectados en un monitor o una foto digital.

#### 5.4. Fabricación del Filtro en forma de disco

Previamente a la fabricación del filtro se realizaron pruebas de compactación con una prensa hidráulica (Foto N°8) para determinar la densidad de la arcilla compactada y así saber la cantidad de arcilla en polvo a utilizar. Obtenida la densidad, se calculó la masa para obtener un disco compacto de arcilla con las características de la Tabla N°2.

Tabla N°2 Características del filtro para los Sistemas de Filtrado 1 y 2

<b>Características del filtro</b>				
	<b>Masa (g)</b>	<b>Radio (cm)</b>	<b>Espesor(cm)</b>	<b>Área (cm<sup>2</sup>)</b>
Sistema N°1	9.00	1.90	0.60	11.34
Sistema N°2	18.00	2.30	0.90	16.62

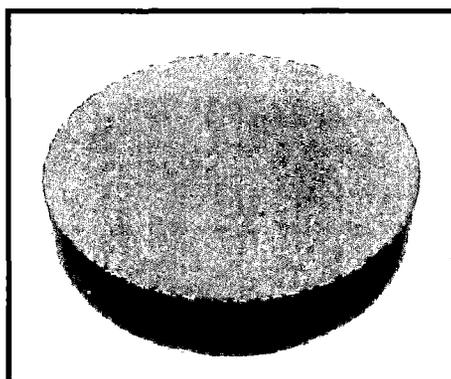


Foto N° 1. Disco hecho de bentonita.

Es el filtro resultante del proceso de la compactación y calcinación de la mezcla arcilla - aserrín. Se caracteriza por un color naranja – marrón.

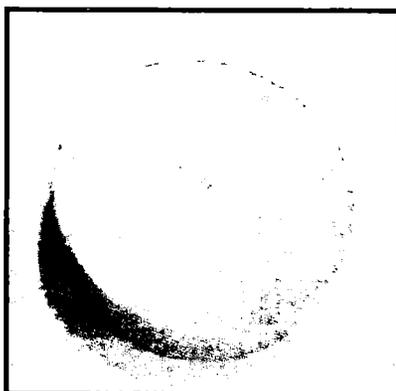


Foto N° 2. Disco hecho de bentonita, caolinita y dolomita.

Es el filtro resultante del proceso de la compactación y calcinación de las arcillas y dolomita y se caracteriza por un color más claro que el disco de bentonita y se debe a la adición de la caolinita que da un color blanco a los cerámicos.

#### **5.4.1. Mezcla Arcilla-Aserrín**

En un principio se utilizó sólo arcilla para la fabricación de filtros, pero se obtenían filtros de muy baja porosidad. Por ello se optó por agregar partículas muy finas de aserrín a la arcilla en polvo para poder tener un control de la porosidad siendo estas mezclas obteniendo un polvo uniforme y casi homogéneo. El aserrín se debe cernir previamente por un tamiz de malla muy fina que solo deja pasar partículas menores a 150  $\mu\text{m}$ .

El porcentaje en masa de aserrín se expresa de la siguiente manera:  $n = \text{masa aserrín} / (\text{masa aserrín} + \text{masa de arcilla}) * 100\%$ . De esta manera podemos controlar la porosidad del filtro, siendo la cantidad de aserrín presente en la arcilla directamente proporcional a la porosidad.

#### **5.4.2. Mezcla Arcillas-Dolomita**

La necesidad de fabricar filtros con mayor dureza y porosidad nos llevó a elaborar una mezcla de bentonita, caolinita y dolomita.

Como se menciona en apartados anteriores la bentonita tiene propiedades adsorbentes así como la caolinita, además esta última le otorga mayor dureza al filtro compacto, y la adición de dolomita que posee propiedades adsorbentes, de neutralización y dureza y además le otorga porosidad al filtro.

La masa total comprende la masa de arcillas y de dolomita y las proporciones se establecieron de manera empírica manteniendo constante la proporción de bentonita 50% de la masa total, la masa de arcilla que es la suma de bentonita y caolinita varía entre 70-90% de la masa total y la masa de dolomita entre 10-30% expresando esta última como  $d = (\text{masa dolomita} / \text{masa total}) * 100\%$ .

Para lograr una mezcla más homogénea de los componentes, se decide realizar la mezcla en húmedo con la adición de agua en la proporción de 2:3. Luego, procede el secado de la mezcla en una mufla por 4-5 horas a 60°C, después pasa por un proceso de molienda y tamizado.



Foto Nº 3. Mezcla en húmedo con el uso de un agitador de laboratorio.

La mezcla en húmedo se realiza con el uso de un agitador a una velocidad de 150 RPM durante 10 minutos. La mezcla resultante tiene una consistencia líquida y aspecto lechoso.

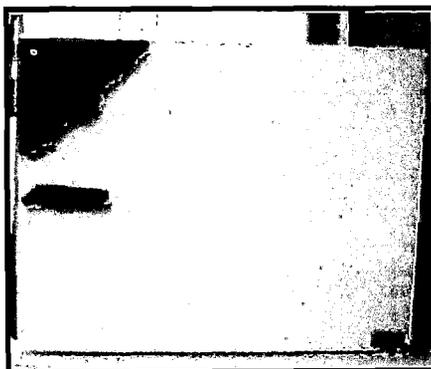


Foto Nº 4. Mufla para el secado de la mezcla

Después del mezclado se coloca la mezcla en bandejas en una mufla (Foto N° 4) para su secado a 60°C durante 6 horas.

Durante el secado se debe evitar el abrir la mufla o colocar algún otro material o muestra para evitar la contaminación de la mezcla.

Es muy importante que el material se encuentre seco antes de la molienda y sobretodo antes del tamizado para evitar problemas de formación de grumos y obstrucciones en las mallas que le restan eficiencia al proceso de tamizado.

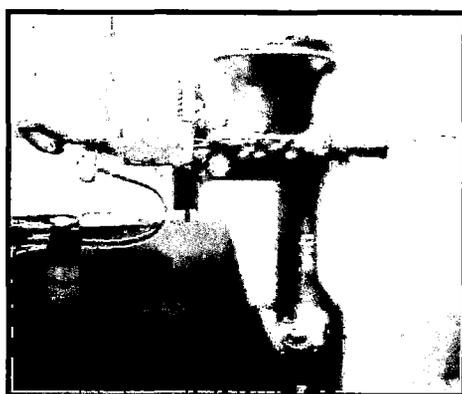


Foto N° 5. Molino Manual

Para la molienda del material se utiliza un molino de uso manual de estructura simple que tritura de manera homogénea el material y se gradúa por medio de una mariposa de sujeción. Debido a que se trata de un proceso realizado de manera manual es difícil establecer un rendimiento, pero de forma aproximada podemos decir que se produce un kilogramo de material molido cada 40 minutos.

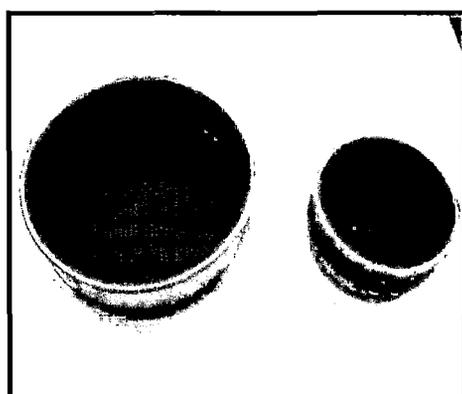


Foto N° 6. Tamices para cernido.

Los tamices utilizados son la malla N°60 (250 micrones) y la malla N°200 (74 micrones) para nuestro estudio seleccionamos el tamaño de grano que pasa la malla 60 y queda retenido en la malla 200, es decir un diámetro de grano entre 0.074 y 0.250 milímetros.

#### 5.4.3. Compresión

La masa obtenida de acuerdo a lo expuesto en los apartados anteriores, es colocada en la matriz de acero diseñada especialmente para la fabricación de filtros (Foto N° 7) y compactada en una prensa hidráulica (Foto N° 8) a una presión de 4 Ton y un tiempo de 8 minutos. Posteriormente se retira la matriz de la prensa y se extrae el filtro compactado.

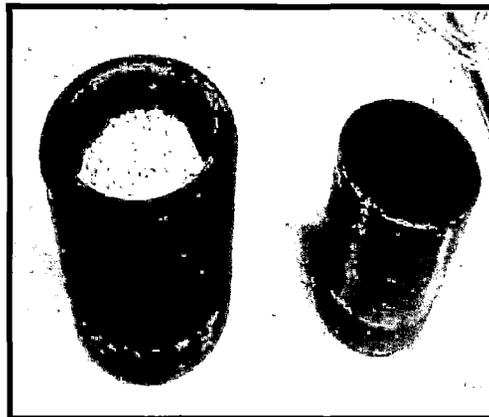


Foto N° 7. Matriz de acero para fabricación de discos.

La matriz de acero consta de dos partes una un molde y la segunda un pistón ambos de acero, luego de agregar el material se presiona manualmente antes de colocarla en la prensa.

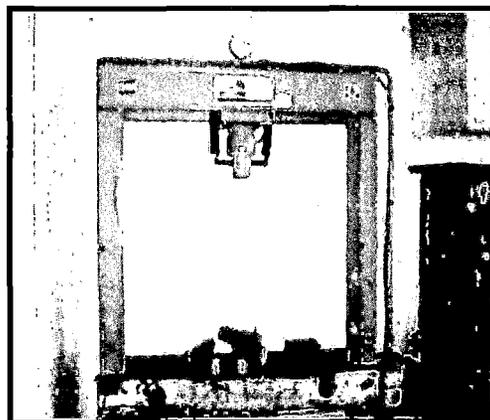


Foto N° 8. Prensa Hidráulica. Genera hasta 50 Toneladas de fuerza.

El tiempo entre la salida de la prensa y la colocación del filtro en el horno para su calcinación debe ser de 10 minutos, debido a que la bentonita tiende a absorber el agua del ambiente y si el filtro es expuesto a un periodo mayor de tiempo el filtro se hidrata y se fractura fácilmente al manipularlo.

#### **5.4.4. Calcinación y Sinterización**

La calcinación es el proceso de calentar un material sólido con el fin de lograr una descomposición térmica, un cambio de fase o la eliminación de alguna impureza o componente volátil. El proceso de calcinación ocurre a temperaturas por debajo del punto de fusión.

La sinterización es el método utilizado para fabricar objetos compactos calentando material en polvo por debajo de su punto de fusión, pero por encima de la temperatura de calcinación, hasta que sus partículas se adhieran unas a otras mediante el proceso de coalescencia. La sinterización se utiliza tradicionalmente para la fabricación de objetos cerámicos y también es muy utilizado en la metalurgia en polvo.

La calcinación y sinterización son etapas muy importantes en la fabricación de los filtros, estos procesos le dan mayor rigidez y mejoran considerablemente sus propiedades mecánicas. Cuando el disco compactado es sometido a la calcinación y sinterización, en el caso del disco de bentonita y aserrín, el aserrín presente en la arcilla se combustiona y desaparece dejando poros aleatorios que antes eran ocupados por las partículas de aserrín. Así mismo en el caso de la dolomita presente en la arcilla se incrementa la porosidad a temperaturas entre 900 – 1000°C por la presencia de grietas por la expansión de óxido de calcio sin combinar cuando se hidrata, y de la misma estructura del óxido de calcio que se forma. (Cultrone et al., 2000; Mayoral et al., 2001; Jordan et al., 2001). De esta manera se tiene un mayor control sobre la porosidad de los filtros.

La calcinación se lleva a cabo en horno de mufla (Foto N° 9), la cual se programa para llegar de manera escalonada a la temperatura de calcinación y sinterización deseada.

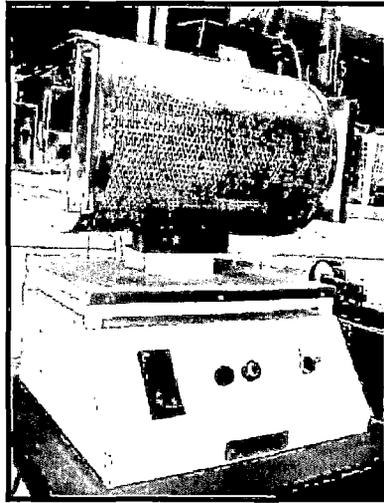


Foto N° 9. Horno de mufla de laboratorio.

En base a la información del tratamiento térmico de las arcillas expuesta anteriormente (apartado 5.2.2), y teniendo en consideración que los cambios bruscos de temperatura afectan la compactación produciendo fisuras o grietas en el filtro se elaboró un perfil térmico de calentamiento (Fig. N°21).

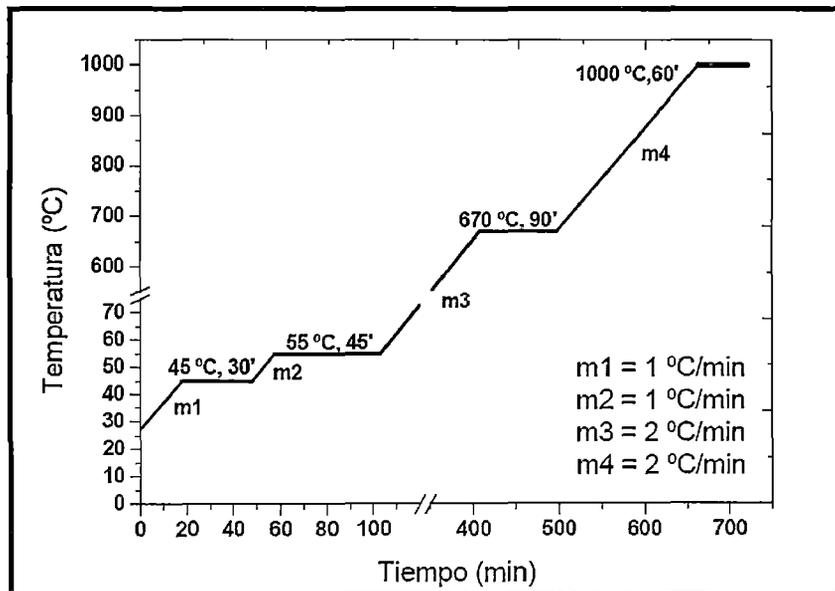


Fig. N°21. Rampa de temperatura

Tabla N° 3. Parámetros de la curva de calcinación

N°	m (°C/min)	T <sub>o</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	tiempo (min)
1	1	27	45	30
2	1	45	55	45
3	2	55	670	90
4	2	670	1000	60

Donde, m = pendiente, T<sub>o</sub> = temperatura inicial y T<sub>f</sub> = temperatura final. Se asume que la temperatura inicial es de 27°C, que es la temperatura del ambiente.

### 5.5. Fabricación del Filtro Cilíndrico

Para la fabricación del filtro cilíndrico se obtuvo la densidad mediante pruebas de compactación de igual forma que para los filtros en forma de disco. Es así como obtenida la densidad, se calculó la masa para obtener un cilindro compacto de arcilla con las características que se señalan en la Tabla N° 4.

Tabla N° 4. Características de filtro cilíndrico para el sistema de filtración N°3

Características del filtro					
Sistema	Masa (g)	Radio (cm)	Espesor(cm)	Altura (cm)	Área lateral(cm <sup>2</sup> )
N°3	180.00	3.10	1.30	1.30	180.95

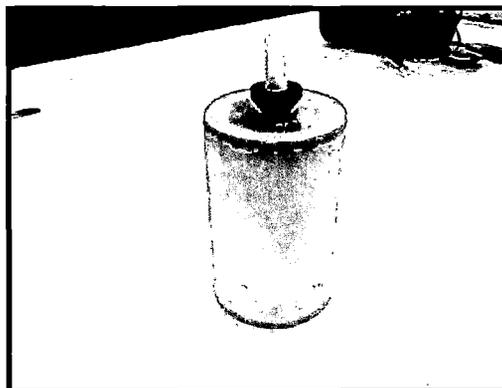


Foto N°10 Filtro cilíndrico hecho de bentonita, caolinita y dolomita.

El filtro cilíndrico tiene dos tapas acrílicas una de ellas hueca, ambas se pegan con un sellador de juntas y adhesivo multiuso a base de poliuretano. El tiempo de secado es de 24 horas aproximadamente.

#### **5.5.1. Mezcla Arcillas-Dolomita**

En la fabricación de filtros cilíndricos en base a la experiencia con los discos resultantes de la mezcla de arcillas con dolomita se adoptaron las mismas proporciones en masa de cada componente es decir, la masa de bentonita corresponde al 50% de la masa total, la masa de arcilla que es la suma de bentonita y caolinita varía entre 70-90% de la masa total y la masa de dolomita entre 10-30% expresando ésta última como  $d = (masa\ dolomita / masa\ total) * 100\%$ .

Los procesos de mezcla en húmedo, secado, molienda y tamizado son los mismos que para la fabricación de discos de la mezcla: bentonita-caolinita-dolomita en proporciones, tiempos, números de malla, etc.

#### **5.5.2. Compresión**

La masa obtenida luego del tamizado, se coloca en la matriz de acero diseñada especialmente para la fabricación de filtros cilíndricos (Foto N°11) para luego ser compactada mediante una prensa hidráulica (Foto N°8) con una presión de 5 Ton y un tiempo de 15 minutos, para luego ser retirada la matriz de la prensa y obtener cilindros compactos.

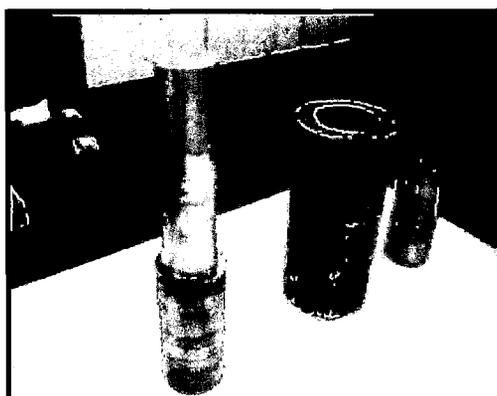


Foto N°11 Matriz de acero para cilindros.

A diferencia del prensado de los discos, en el caso de los cilindros este se lleva a cabo de manera gradual para evitar posteriores fracturas en los filtros, por ello se

establece una medida de 0.5 Toneladas por minuto y medio, alcanzando unas 5 Ton para 15 minutos totales de prensado.

### **5.5.3. Calcinación y Sinterización**

De igual manera que el proceso expuesto en el apartado 5.4.4, se lleva a cabo la calcinación y sinterización de las arcillas para otorgar mayor rigidez y mejorar las propiedades mecánicas del material mediante la formación de enlaces más fuertes entre las partículas, así como una mayor porosidad mediante la adición de dolomita al proceso.

### **5.6. Sistemas de Filtración.**

En el desarrollo de la presente tesis se evaluaron tres sistemas de filtración dos de ellos a gravedad y uno con bombeo, tanto para determinar la eficiencia en la adsorción y filtración de plomo como la producción de agua filtrada en cada uno de ellos. A continuamos se describen estos sistemas así como sus principales componentes y el procedimiento de las pruebas.

#### **5.6.1 Sistema de Filtración N°1**

El Sistema de Filtración N°1 (ver Foto N° 12) es un sistema a gravedad que trabaja a una presión hidrostática constante constituido principalmente por un matraz donde se encuentra la solución de plomo, tubos de vidrio para el control del nivel de agua, una manguera de silicona que lleva la solución hacia la tubería de PVC de 1 ½ pulg de diámetro donde se ubica el filtro en forma de disco, cuyas dimensiones se describen en la Tabla N° 2. El mencionado sistema fue diseñado por David Peralta P. como un equipo de prueba de filtración de metales, y en este sistema se realizaron las primeras experiencias de filtración de plomo en solución acuosa para evaluar el porcentaje de remoción de este metal para luego diseñar un sistema con mayor producción de agua filtrada.

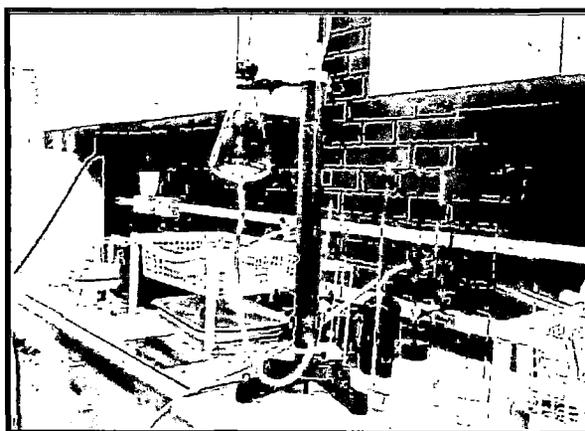


Foto N°12 Sistema de Filtración N°1.

En la Fig. N° 22 se puede apreciar el esquema del Sistema de Filtración N°1, indicando sus principales componentes.

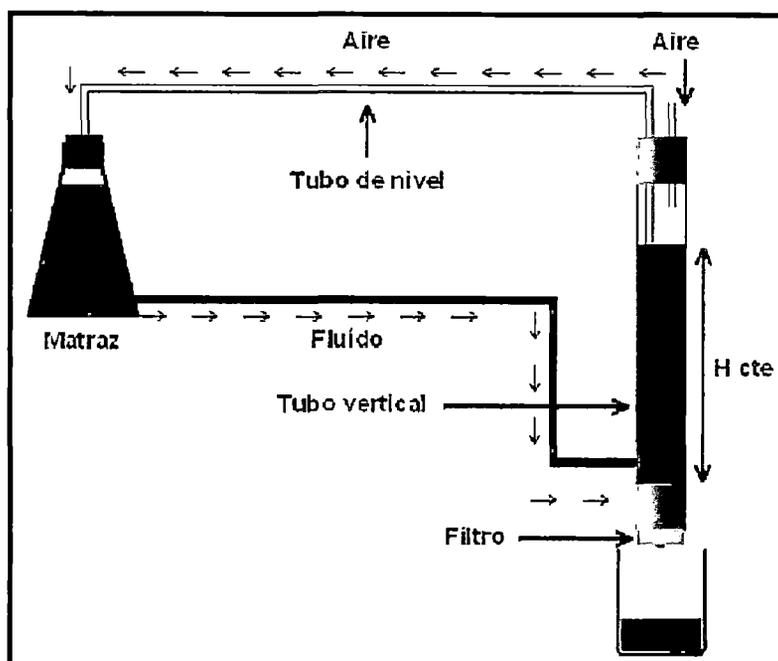


Fig. N° 22 Sistema de Filtración N°1. Componentes principales y sentido de flujo.

Se aprecia en la Fig. N° 22 la dirección del flujo tanto de la solución de plomo como del aire en la parte superior en el tubo de nivel cuya acción mantiene la columna de agua sobre el filtro "H" constante durante la operación del sistema.

#### **5.6.1.1. Materiales y Equipos:**

- Tubería PVC 1 1/2 pulg.
- Filtro de arcilla (diámetro 1.92 cm , 0.6 cm de espesor).
- Jebe que sirve para fijar a presión el filtro al interior del tubo.
- Un matraz Kitazato de 1 litro.
- Manguera de silicona.
- Tubo de vidrio conectado al tubo para control de nivel del agua (vasos comunicantes).
- Equipo de Espectroscopia de adsorción atómica (medición de plomo).

#### **5.6.1.2. Procedimiento:**

- a) Se preparan concentraciones iniciales de 18 y 6.5 ppm de Pb a base de una sal  $PbCl_2$  y agua destilada.
- b) Se toma muestra de la concentración inicial antes del filtrado.
- c) La solución de plomo contenida en el matraz va hacia la tubería de PVC mediante una manguera de silicona, cuando la columna de agua en la tubería alcanza el valor de "H" se inicia la prueba de filtrado.
- d) Se toma muestra cada 30 minutos en frascos plásticos de 30 ml de capacidad.
- e) Se mide el volumen con probeta graduada en cada muestreo.

#### **5.6.2. Sistema de Filtración N°2**

El Sistema de Filtración N°2 consiste en un sistema de bombeo que lleva la solución de plomo por una línea principal hacia cuatro uniones universales instaladas en paralelo denominadas reactores debido a que en su interior se encuentran los filtros en forma de disco, los filtros se fijan al accesorio mediante el uso de jebes plásticos para evitar fugas y garantizar el filtrado de la solución únicamente a través de los filtros. El diseño se realizó con el objetivo de obtener

un mayor volumen filtrado por unidad de tiempo y de un sistema prototipo de una aplicación de los filtros adsorbentes a nivel industrial.

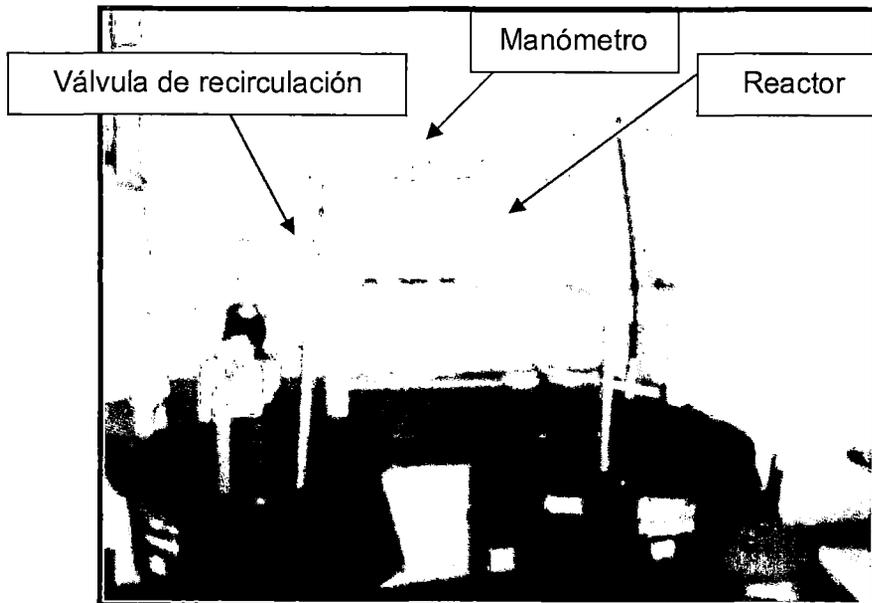


Foto N°13 Sistema de Filtración N°2. Diseño propio.

Se diseña una línea de recirculación con una válvula de compuerta para controlar la presión de ingreso a los reactores cuya lectura nos la proporciona el manómetro (Foto N° 13)

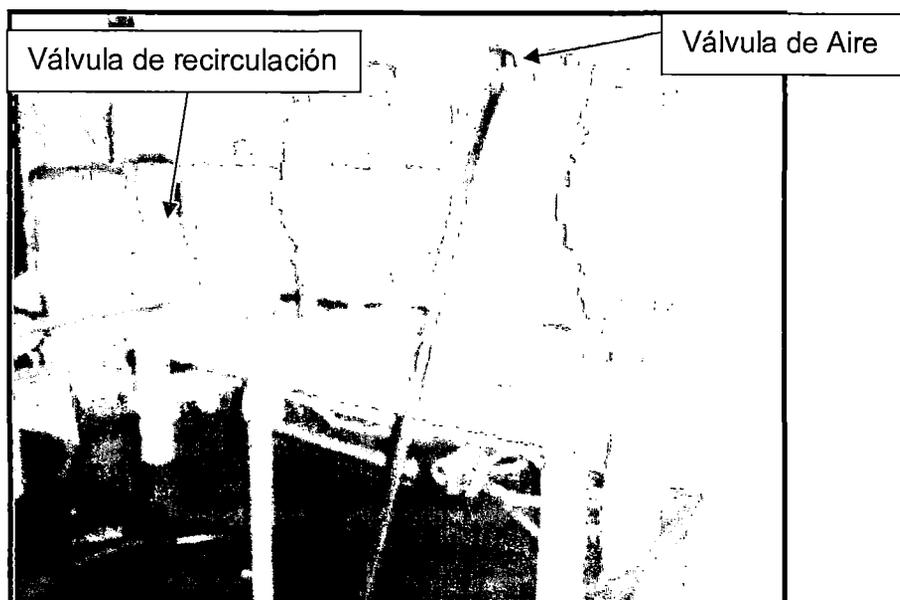


Foto N°14 Sistema de filtración con bombeo.

El sistema consta de una válvula de aire en un punto alto como se observa en la Foto N°14 para la expulsión de aire acumulado al iniciar la operación del mismo.

Así mismo consta de válvulas check para evitar que el flujo de agua filtrada retorne hacia los filtros y de válvulas de compuerta para el control y evaluación de los reactores durante la operación y uniones universales de 1/2 pulg. para el desmontaje y reposición de filtros.

En la Foto N° 15 se aprecian la unión universal de 2 ½ pulg, el jebes para el ajuste del filtro al accesorio y el filtro en forma de disco que componen el reactor donde se produce la adsorción y filtrado de plomo.

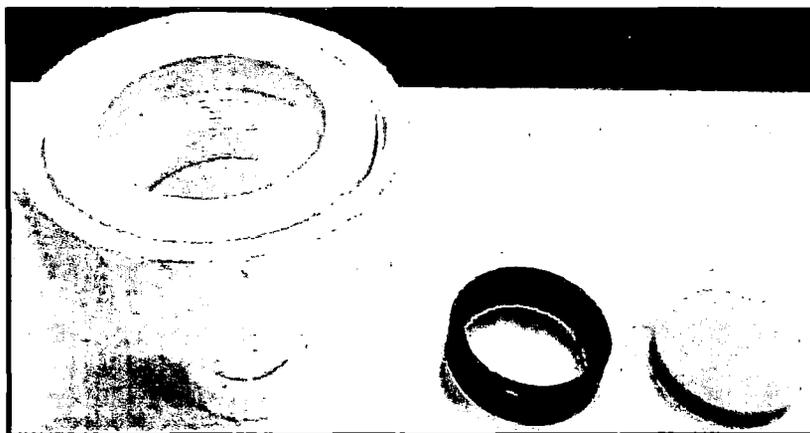


Foto N° 15. Componentes del reactor.

La unión universal que se aprecia en la Foto N° 15 fue trabajada en un torno para hacer coincidir el diámetro interno del accesorio con el diámetro externo del jebes de caucho hecho para la medida del filtro disco para que se ajuste este a presión y se realiza una prueba previa haciendo pasar solamente agua para evaluar que no se produzcan fugas en el sistema.

En la Fig. N° 23 se aprecia el esquema del Sistema de Filtración N°2 así como sus principales componentes

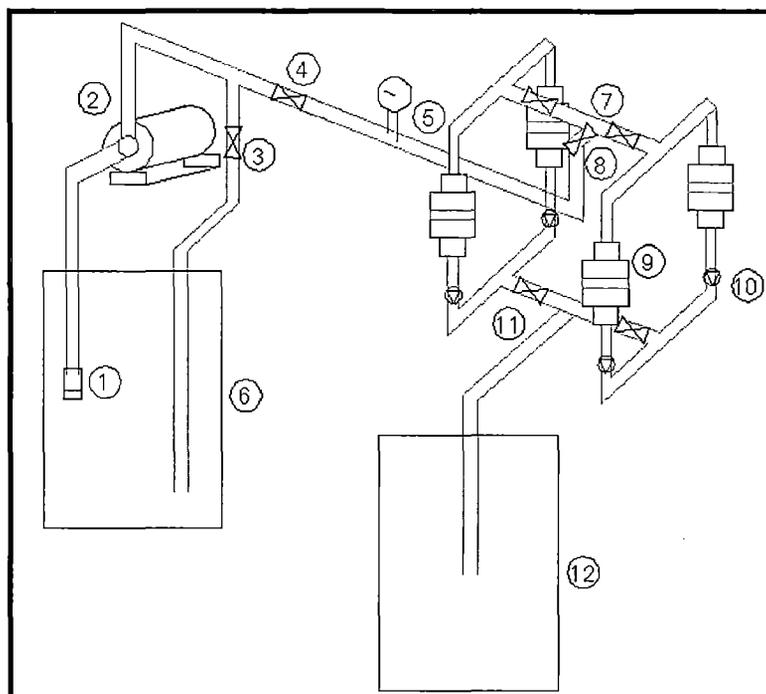


Fig. N° 23. Sistema de Filtración N°2. Representación esquemática y principales componentes.

N°	Componente
1	Canastilla
2	Bomba periférica 0.5 HP (Q=25 lps, Presión = 3bar)
3	Válvula compuerta (de recirculación)
4	Válvula compuerta (línea principal de 1 pulg)
5	Manómetro
6	Tanque (almacenamiento)
7	Válvulas compuerta (de ingreso)
8	Válvula de aire
9	4 Uniones Universales de 2 1/2 pulg (reactores)
10	4 Válvulas check
11	Válvulas compuerta (salida de reactores)
12	Tanque (recolección de agua filtrada)

### 5.6.2.1. Materiales y Equipos

- Tuberías PVC ½, ¾, 1 pulg
- Filtros de arcilla (Diámetro 2.30 cm, 0.6 cm de espesor)
- Jebe que sirve para fijar a presión el filtro al interior del reactor (unión universal)
- Bomba periférica 0.5 HP (Q=25 lps, Presión = 3 bar)
- Canastilla
- 4 Válvulas check
- Válvula compuerta (de recirculación)
- Válvula compuerta (línea principal de 1 pulg)
- Válvulas compuerta (de ingreso y salida de reactores)
- Válvula de aire
- 4 Uniones Universales de 2 1/2 pulg (reactores)
- Manómetro
- 2 tanques (almacenamiento y recolección de agua filtrada).
- Equipo de Espectroscopia de adsorción atómica (medición de plomo)

### 5.6.2.2. Procedimiento

- a) Se preparan concentraciones iniciales de 0.5, 4.5 ppm de Pb en base de una sal de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  y agua destilada.
- b) Para la puesta en marcha del equipo primero se verifica que sólo las llaves de succión, impulsión y la válvula de aire se encuentren abiertas.
- c) Luego, se procede a encender la bomba y se elimina el aire atrapado en el sistema. Luego se cierra la válvula de aire y se apertura la llave de recirculación hasta que el manómetro indique la presión estática deseada.

d) Luego se empieza la toma de muestras a intervalos de tiempo predeterminados.

e) Se mide el volumen con probeta graduada en cada muestreo.

### 5.6.3 Sistema de Filtración N°3

El sistema de filtración que se aprecia en la Foto N°16 es un sistema a gravedad diseñado para evaluar filtros de forma cilíndrica con una mayor área de contacto con la solución de plomo que los discos y hechos a base de la mezcla de arcillas y dolomita y con una presentación final similar a los filtros comerciales (con carbón activado) de depuración de agua potable.



Foto N°16. Sistema de Filtración N°3 a gravedad

El diseño del sistema consiste en un sistema de bombeo que lleva la solución de plomo desde el tanque de almacenamiento (azul) de capacidad máxima de 120 litros hacia el tanque elevado (Foto N°18) de 20 litros de capacidad para luego mediante una manguera plástica llevar la solución hacia el reactor (Foto N°17) y finalmente recolectar el agua filtrada en un tanque de 8 litros de capacidad. El sistema consta de una válvula de aire ubicada en la parte superior del reactor y una válvula de bola que permite la interrupción del flujo durante el llenado del tanque elevado o el vaciado de la línea al finalizar la operación del equipo.

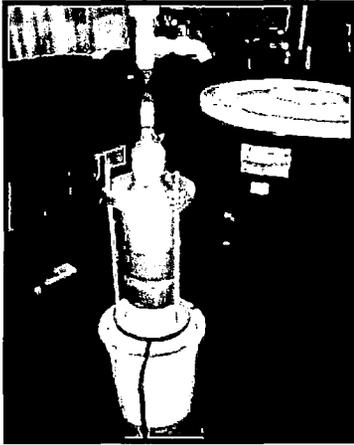


Foto N°17. Reactor (Tubería 3 pulg.)



Foto N°18. Tanque elevado de almacenamiento.

La Foto N°17 muestra el denominado “reactor” donde se coloca el filtro, el reactor consta de tuberías de 3 pulg. y  $\frac{1}{2}$  pulg, accesorios, una válvula de bola para la apertura y restricción del flujo, un grifo que se utiliza para expulsar el aire contenido en el sistema previo al inicio de la operación y para la hermeticidad del reactor se utilizan dos anillos de acero que se conectan mediante tres tornillos que se ajustan manualmente.

En la Foto N°18 se aprecia la vista de la parte superior del sistema, donde se ubica el tanque elevado de almacenamiento de la solución antes del filtrado, la altura desde la base del tanque hasta la cota del nivel del agua se le denomina “H” (ver Fig. N°24) que es la presión hidrostática y que se mantiene constante durante la operación del equipo.

En el esquema de la Fig. N° 24 se aprecian los principales componentes del sistema de filtración así como la ubicación del filtro cilíndrico, los diámetros de tubería utilizados y la altura a la cual se ubica el tanque elevado de almacenamiento.

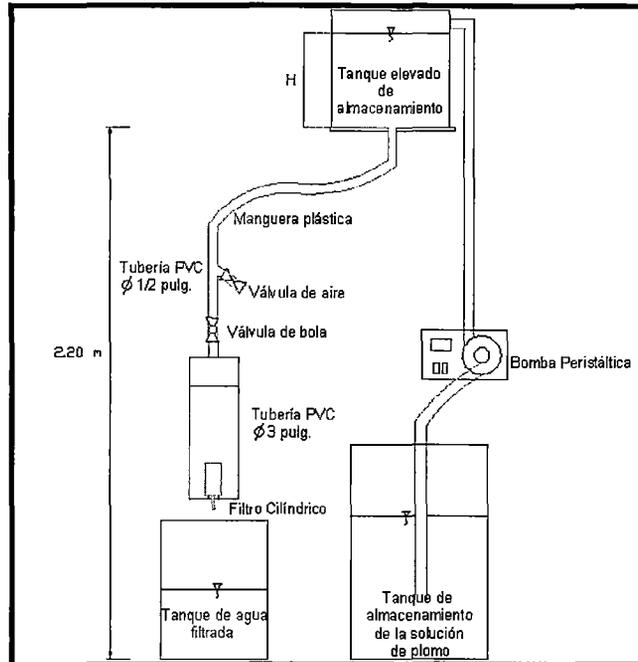


Fig. N°24. Esquema del Sistema de Filtración N°3.

#### 5.6.3.1. Materiales y Equipos

- Tuberías PVC  $\frac{1}{2}$  y 3 pulg.
- Filtros de arcilla (cilindro)
- Bomba peristáltica
- Manguera plástica, accesorios de PVC.
- Válvula de bola y grifo plástico.
- Tanque de almacenamiento de solución de plomo.
- Equipo de Espectroscopia de adsorción atómica (medición de plomo)

### 5.6.3.2. Procedimiento

- a) Se preparan concentraciones iniciales de 6.5, 18 ppm de Pb a base de una sal de Pb (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y agua destilada.
- b) Se completa el volumen requerido para la concentración deseada en el tanque de almacenamiento.
- c) Con la válvula de bola y la válvula de aire cerradas, se bombea la solución preparada hacia el tanque elevado de almacenamiento con una bomba peristáltica (ver Foto N°19) de velocidad de flujo variable (57-1700 ml/min).

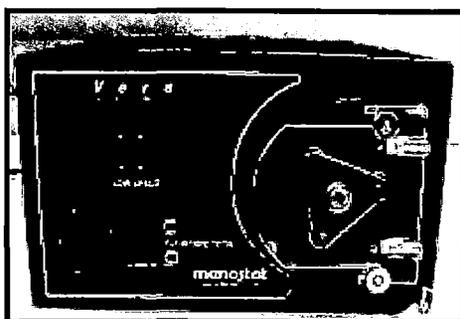


Foto N°19 Bomba Peristáltica de velocidad de flujo variable

- d) Una vez que se alcanza el nivel de agua deseado (H) se apertura la válvula de bola gradualmente a su vez se continúa bombeando pero con una velocidad de flujo mucho menor para mantener el nivel "H" constante.
- e) Luego se elimina el aire atrapado en el sistema mediante el grifo que se ubica en la parte superior del reactor (ver Foto N°17)
- f) Cuando se elimina todo el aire del sistema se procede a iniciar la prueba cerrando la válvula de aire, se toma la muestra inicial tanto del tanque de almacenamiento como de la válvula de aire.
- g) Luego se muestrea el efluente a intervalos de tiempo predeterminados colocando las muestras en frascos plásticos de 30ml de capacidad. Controlando durante la prueba el nivel de agua (H) graduando la velocidad de flujo en la bomba peristáltica.

h) Así mismo se toman muestras de la válvula de aire durante la prueba para comprobar que la concentración inicial antes del filtrado se mantiene constante.

i) Se mide el volumen con probeta graduada en cada muestreo.

j) Terminada la prueba se analizan las muestras por AA.

## **5.7. Medición de Caudal**

La medición de caudal representa una prueba importante para determinar la eficiencia de los sistemas en lo que respecta a la producción de agua filtrada y la aplicación de los sistemas para un uso a mayor escala ya sea a nivel doméstico y/o industrial.

En los tres sistemas las pruebas de caudal se realizaron haciendo pasar agua destilada a través del sistema de filtración con las mismas condiciones de operación descritos previamente en el procedimiento.

### **5.7.1. Sistema de Filtración N°1**

Consiste en un tubo vertical que contiene el fluido y que ejerce una presión hidrostática sobre el filtro con un nivel determinado (ver Fig. N°22)., si ese nivel desciende, el tubo de nivel introduce aire al matraz, y el fluido dentro del matraz surge al tubo vertical. Cuando la boca del tubo de nivel se vuelve a tapar por el nivel del líquido, el flujo desde el matraz se detiene.

Se realizaron pruebas de caudal a diferentes porosidades “n” de los filtros de disco. El muestreo se realiza a un tiempo “t” determinado y se mide el volumen con una probeta graduada.

### **5.7.2. Sistema de Filtración N°2**

Consiste en un sistema de bombeo en el cual la presión de ingreso del flujo hacia los reactores se mantiene constante y se regula con la estrangulación de la llave de recirculación (ver Fig. N° 23).

Las pruebas de caudal se realizaron para presiones de ingreso denominadas  $P_i$  de 5, 10, 15 y 20 psi con filtros de diferentes porosidades “n” y “d”. Tomando muestra cada cierto tiempo “t” y se mide el volumen con una probeta graduada.

### **5.7.3. Sistema de Filtración N°3**

Consiste en un sistema a gravedad en el cual se regula el nivel del agua (H) en el tanque de almacenamiento (ver Foto N°18) graduando la velocidad de flujo en la bomba peristáltica (ver Foto N°19).

Las pruebas de caudal se realizaron para filtros cilíndricos de diferente porosidad “d” Tomando muestra cada tiempo determinado “t” y se mide el volumen con una probeta graduada.

### **5.8. Determinación de Plomo por Absorción Atómica**

La absorción atómica (AA) es una técnica capaz de detectar y determinar cuantitativamente gran parte de los elementos de la tabla periódica en solución. Este método se puede aplicar para la determinación de metales tales como: plomo, cadmio, cromo, calcio, oro, entre otros. Es muy empleado en análisis de agua, suelos, toxicología, medicina, farmacia, etc.

Este método instrumental consiste en la medición de las especies atómicas por su absorción a una longitud de onda particular. La especie atómica se logra por nebulización de la muestra utilizando un nebulizador para crear una niebla. La niebla atómica es desolvatada evaporando el disolvente y convertida en aerosol. La suspensión en aerosol pasa a la llama donde la energía térmica de esta lo desolvata y volatiliza convirtiéndola en vapor consistente en átomos y iones de analito (componente a analizar). La llama es el medio de aporte de energía a la muestra y las más comunes son de aire – acetileno u óxido nitroso – acetileno.

La Fig. N°25 muestra el proceso de nebulización y atomización de la muestra. LA excitación de los átomos del analito que se encuentran en su estado fundamental es hecha por el uso de lámparas de radiación de cátodo hueco que emiten radiación a través de la llama a determinadas longitudes de onda, el cátodo de esta lámpara es del mismo material que el analito.

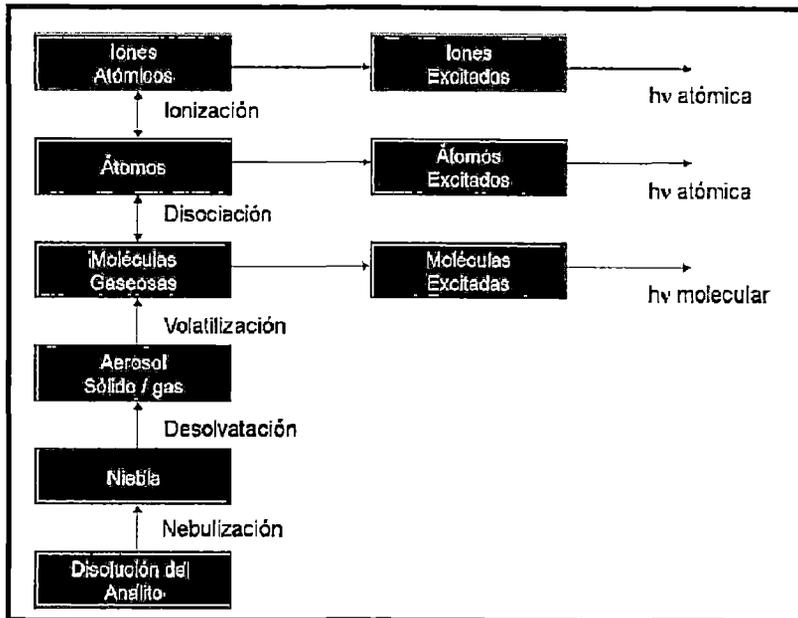


Fig. N°25. Proceso de atomización del analito en absorción atómica con llama.

En la Fig. N°26 se muestra el esquema de instrumentación de un equipo de AA de llama. La radiación emitida por la lámpara de cátodo hueco se dirige a la llama donde son absorbidas en parte por los átomos de analito. La radiación no absorbida llega hasta un monocromador donde se selecciona una longitud de onda concreta que va a parar a un detector, el cual la envía a un amplificador y finalmente a un dispositivo de lectura (pantalla o monitor) donde se muestra la concentración de analito en la muestra.

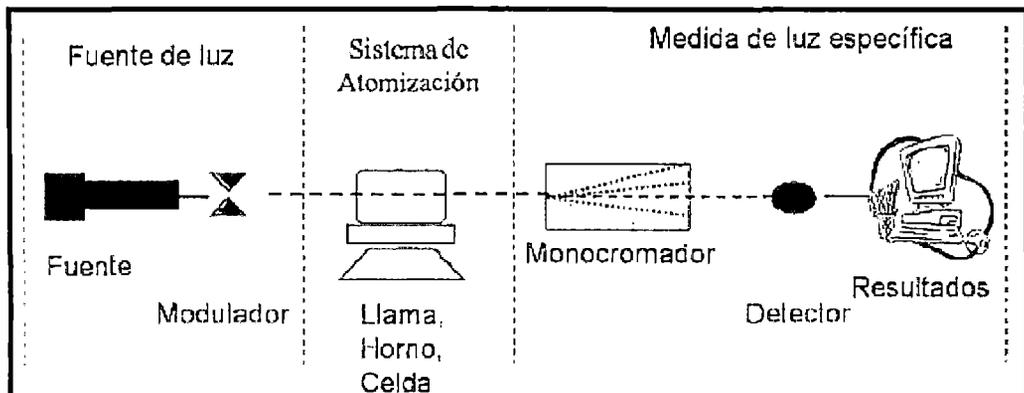


Fig. N°26. Esquema de instrumentación de AA.

En la Fig. N° 27 se puede observar un equipo de absorción atómica, este equipo puede medir concentraciones de diversos metales desde 0.1 ppm hasta 10 ppm, para valores superiores a 10 ppm el equipo presenta un error de medición de  $\pm 0.05$ .

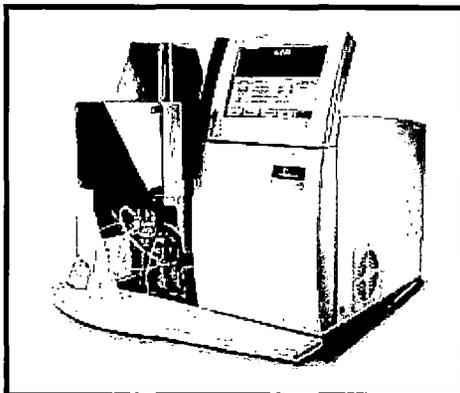


Fig. N° 27. Equipo de Absorción Atómica con llama.

La medición de plomo por AA se inicia con la colocación de la lámpara de cátodo hueco para plomo y con la calibración del equipo con soluciones patrón de plomo obteniéndose una curva de calibración con los valores de absorbancia versus concentración de plomo, la cual se aproxima a una recta.

La medición de las muestras se efectúa de manera rápida introduciendo el sensor en la muestra y la pantalla muestra el valor de la concentración en mg/l.

## **6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.**

### **6.1. Difracción de Rayos X**

La técnica de difracción de rayos X (DRX) ayudó a determinar los distintos minerales presentes en la bentonita en base a los espacios característicos que son propios de cada compuesto o sustancia cristalina.

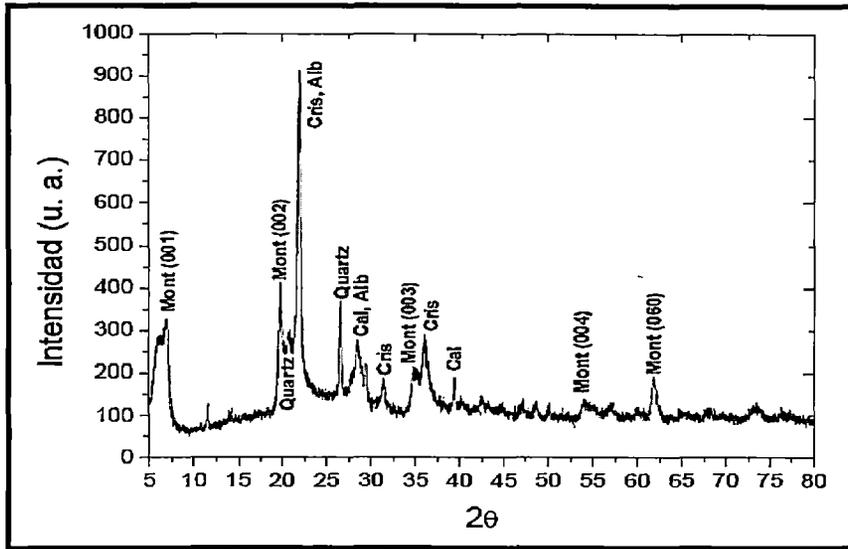


Fig. N°28. Análisis por difracción de rayos X de bentonita. Se determinó que los picos que se observan pertenecen a la arcilla esmectita del tipo montmorillonita. También se identificaron impurezas de otros minerales tales como: cuarzo, cristobalita y albita.

## 6.2. Porosidad

Para analizar el tamaño promedio y la forma de los poros se utilizó microscopía electrónica de barrido. Como las muestras son aislantes, fueron recubiertas con una película de oro. Se prepararon filtros con diferentes proporciones de arcilla-aserrín y arcilla-dolomita y se fracturaron para observar la distribución de poros en sus partes internas. Algunas micrografías representativas se muestran a continuación:



Fig. N°29. Microscopía de barrido de filtro n = 0 (disco) con SEM.

En la Fig. N°29 se observa la distribución de poros de un filtro hecho de bentonita, los perímetros de color verde representan las regiones más sobresalientes de la muestra (poros), estas tienen formas irregulares y se encuentran en un rango de medida entre

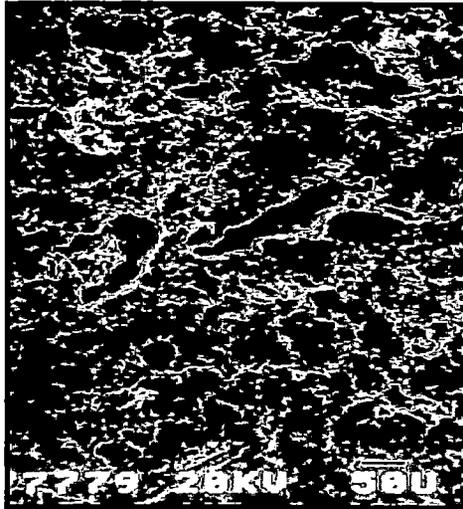


Fig. N°30. Microscopía de barrido de filtro n= 10 (disco) con SEM.

En la Fig. N°30. Se observa un filtro hecho de bentonita con un 10% de aserrín, donde los perímetros de color verde son de mayor tamaño en comparación a la micrografía anterior.

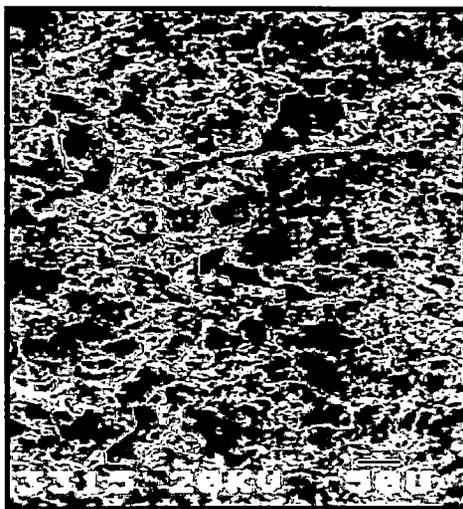


Fig. N°31. Microscopía de barrido de filtro n=20 (disco) con SEM.

La micrografía de la Fig. N°31 muestra no sólo un aumento de tamaño de las áreas delimitadas de color verde sino también una mayor cantidad de poros.



Fig. N°32. Microscopía de barrido de filtro d30 (cilindro) con SEM.

Como se observa en la Fig. N°32 para una proporción de dolomita de 30% existe un aumento de tamaño de poro respecto a las micrografías anteriores.

Para relacionar la proporción de aserrín en el filtro con la porosidad se calculó la fracción de área transversal de los poros basándose en los en las micrografías para filtros hechos a porosidades de 0, 10, 20 y 30% de aserrín. En la Fig. 4.9. se observa la relación casi lineal entre la fracción de área de poro y la porosidad  $n$ .

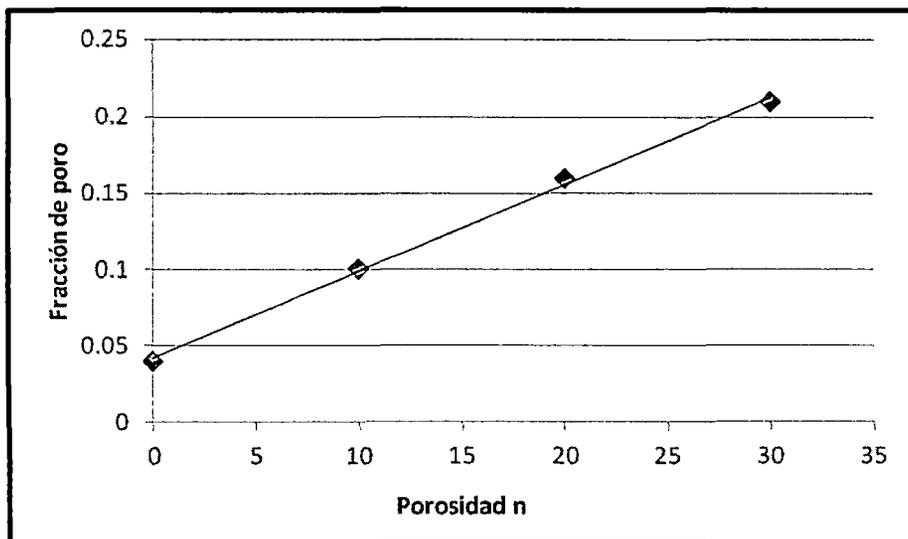


Fig. N°33. Fracción de área transversal de poros vs la porosidad "n" del filtro.

Se realizó el mismo procedimiento descrito para determinar la proporción de dolomita con la porosidad resultando una relación casi lineal de la porosidad "d" con la fracción de poro.

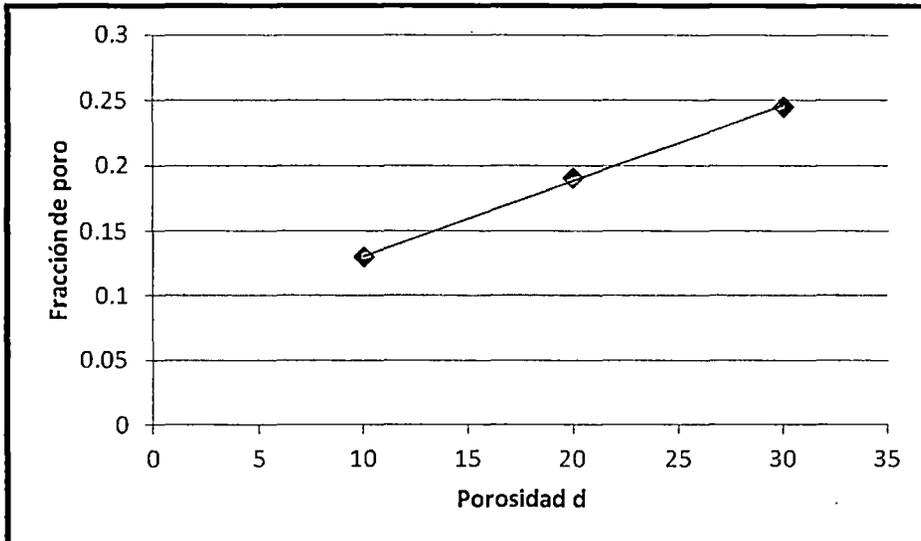


Fig. N°34. Fracción de área transversal de poros vs la porosidad "d" del filtro.

A partir de estas curvas se establece la porosidad "n" para los filtros hechos con bentonita y aserrín y la porosidad "d" para los filtros hechos de bentonita, caolinita y dolomita. Ambas porosidades se controlan de acuerdo a la proporción en masa de aserrín y dolomita respectivamente.

### 6.3. Caudal en función de la porosidad

#### 6.3.1. Sistema de Filtración N°1

Se realizaron pruebas de caudal con tres valores diferentes de porosidad de filtro n (porcentaje de aserrín) =0, 5 y 10%, a una misma altura de agua (H = 20 cm). Los resultados se observan en la Fig. N° 35.

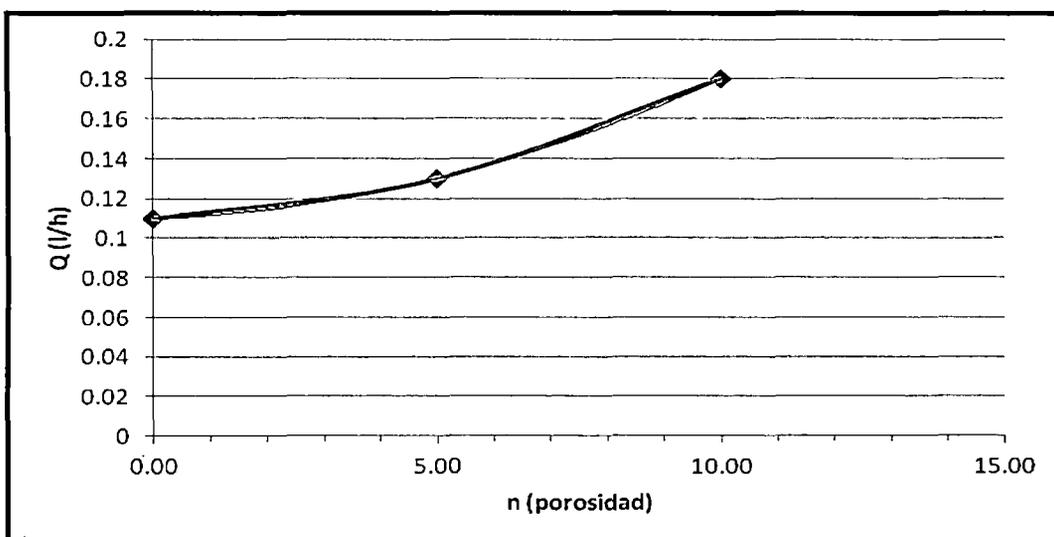


Fig. N°35. Curva de Caudal vs porosidad n.

Como se puede observar en la Fig. N°35. El incremento de la porosidad del filtro guarda una relación con el aumento del flujo a la salida del reactor. Esta relación por regresión cuadrática nos da la ecuación que se muestra en la Tabla N° 5 con un factor de correlación igual a 1.

Tabla N° 5. Constantes a, b y c de la regresión cuadrática de la gráfica Q vs n para una altura de agua constante.

<i>Ecuación <math>Q = a*n^2 + b*n + c</math></i>			
	<i>a(l/h)</i>	<i>b(l/h)</i>	<i>c(l/h)</i>
<i>Q (l/h)</i>	<i>0.0006</i>	<i>0.001</i>	<i>0.11</i>

### 6.3.2. Sistema de Filtración N°2

Se realizaron pruebas de caudal a diferente porosidad n (porcentaje de aserrín) a presiones  $P_i$  de 5, 10, 15 y 20 psi constantes. Así mismo para diferente porosidad d (porcentaje de dolomita).

La gráfica que se aprecia en la Fig. N° 36 muestra los resultados de las pruebas de caudal a diferentes porosidades  $n = 0, 10$  y  $15\%$  de aserrín.

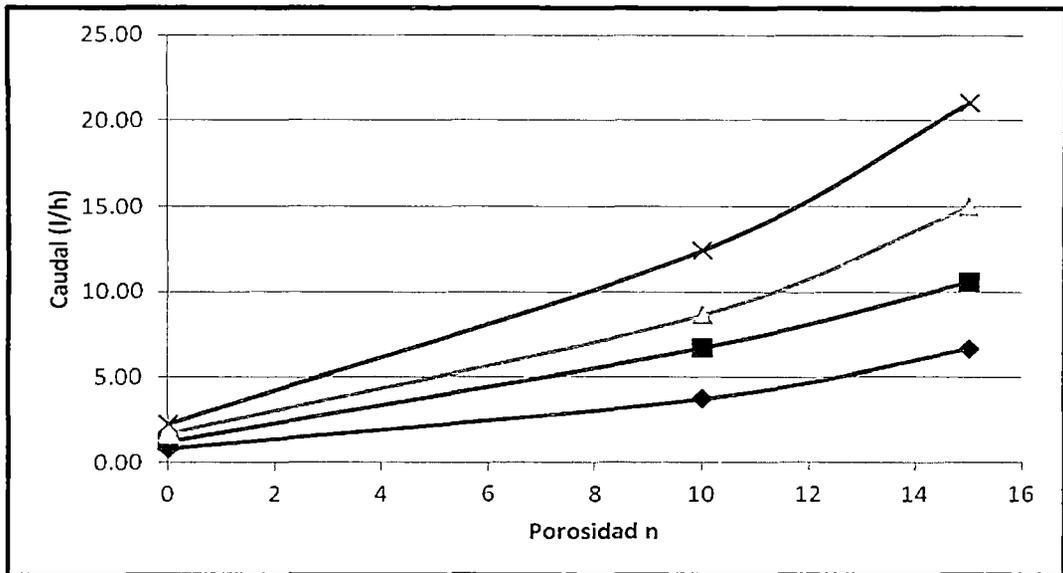


Fig. N°36. Gráfica Caudal Q versus Porosidad n

En la Fig. N° 36 la línea azul representa la curva de caudal para una presión  $P_i = 5$  psi. La línea roja representa la curva de caudal para una presión  $P_i = 10$  psi. La línea verde representa la curva de caudal para una presión  $P_i = 15$  psi y la línea morada representa la curva de caudal para una presión  $P_i = 20$  psi.

Por regresión cuadrática se obtuvieron las siguientes ecuaciones para presiones iniciales constantes de 5, 10, 15 y 20 psi (presión manométrica que mide el equipo). (Ver Figura N° 23).

Tabla N° 6. Ecuación de caudal en función de la porosidad n

<b>Ecuación: <math>Q = a \cdot n^2 + b \cdot n + c</math></b>				
	<b><math>P_i</math> (psi)</b>	<b>a(l/h)</b>	<b>b(l/h)</b>	<b>c(l/h)</b>
<b>Q (l/h)</b>	5	0.01953	0.09967	0.78
	10	0.01467	0.40533	1.20
	15	0.03820	0.31500	1.68
	20	0.04680	0.54800	2.25

De igual forma se graficaron los caudales para diferente porosidad  $d = 10, 20$  y  $30\%$  dolomita (ver Fig. N°37).

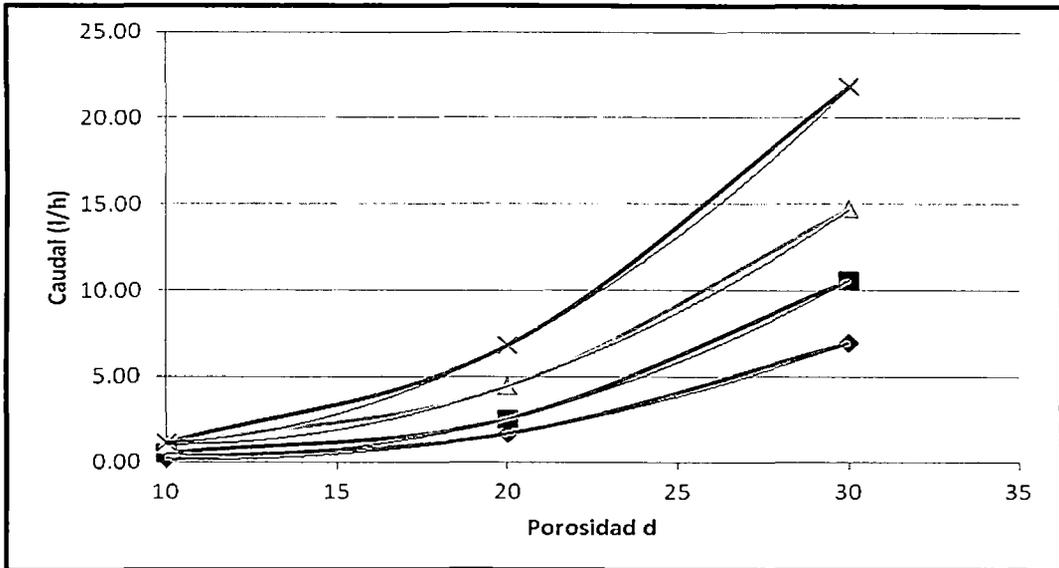


Fig. N° 37. Gráfica Porosidad d versus Caudal filtrado (l/h)

Como se observa en la Fig. N° 37 se graficaron resultados de caudal en función de la porosidad a distintas presiones  $P_i$ . La línea azul representa la curva de caudal para una presión  $P_i = 5$  psi. La línea roja representa la curva de caudal para una presión  $P_i = 10$  psi. La línea verde representa la curva de caudal para una presión  $P_i = 15$  psi y la línea morada representa la curva de caudal para una presión  $P_i = 20$  psi.

Mediante una regresión no lineal se determinaron las constantes de la ecuación cuadrática que se ajusta a los datos para cada presión  $P_i$  (psi) con una buena correlación de los mismos.

Tabla N° 7. Constantes de ecuación para determinar el caudal en función de la porosidad d

<i>Ecuación: <math>Q = a \cdot d^2 + b \cdot d + c</math></i>				
	<i><math>P_i</math> (psi)</i>	<i><math>a</math>(l/h)</i>	<i><math>b</math>(l/h)</i>	<i><math>c</math>(l/h)</i>
<i><math>Q</math> (l/h)</i>	5	0.0192	-0.4285	2.58
	10	0.0302	-0.7015	4.50
	15	0.0344	-0.6940	4.55
	20	0.0470	-0.8445	4.90

Como se aprecia en la tabla anterior se establece una ecuación cuadrática para determinar el caudal de filtrado en función de la porosidad  $d$  y sus constantes varían de acuerdo a la presión  $P_i$  medida con el manómetro ubicado en la línea principal que dirige el flujo hacia los reactores. (Ver Fig. N° 23)

### 6.3.3. Sistema de Filtración N°3

Se realizaron pruebas para filtros cilíndricos de diferente porosidad  $d$  (porcentaje de dolomita) a diferentes alturas  $H$  (altura de la columna de agua en el tanque elevado de almacenamiento)

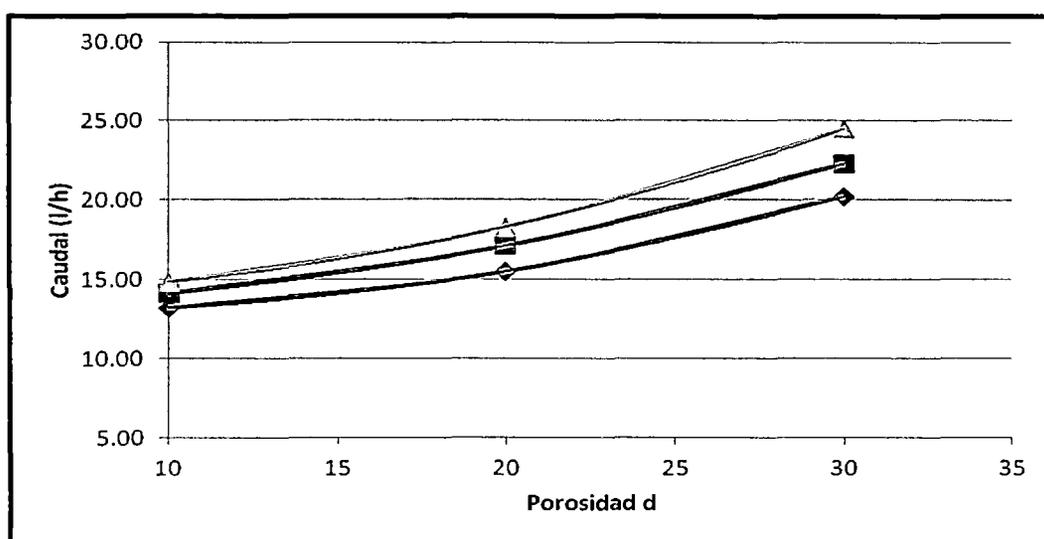


Fig. N°38. Gráfica Porosidad  $d$  versus Caudal filtrado (l/h)

Como se observa en la Fig. N° 38 se graficaron resultados de caudal en función de la porosidad a distintas alturas de agua  $H$  (ver Fig. N° 22). La línea azul representa la curva de caudal para una altura  $H = 10$  cm. La línea roja representa la curva de caudal para una altura  $H = 20$  cm y la línea verde representa la curva de caudal para una altura  $H = 30$  cm.

Mediante una regresión no lineal se determinaron las constantes de la ecuación cuadrática que se ajusta a los datos para cada altura de agua  $H$  (cm) con una buena correlación de los mismos.

Tabla N° 8. Constantes de ecuación para determinar el caudal en función de la porosidad d

Ecuación: $Q = a*d^2 + b*d + c$				
	H (cm)	a(l/h)	b(l/h)	c(l/h)
Q (l/h)	10	0.0121	-0.1330	13.32
	20	0.0110	-0.0300	13.30
	30	0.0138	-0.0675	14.15

Como se aprecia en la tabla anterior se establece una ecuación cuadrática para determinar el caudal de filtrado en función de la porosidad d y sus constantes varían de acuerdo a la altura de agua sobre el tanque de almacenamiento.

#### 6.4. Caudal en función del espesor del filtro

Se graficaron los resultados de pruebas de caudal con diferentes espesores de filtro resultando una curva de ajuste cuadrático como se puede apreciar en la Fig. N° 39 comprobándose la Ley Generalizada de Darcy para diferentes espesores de filtro.

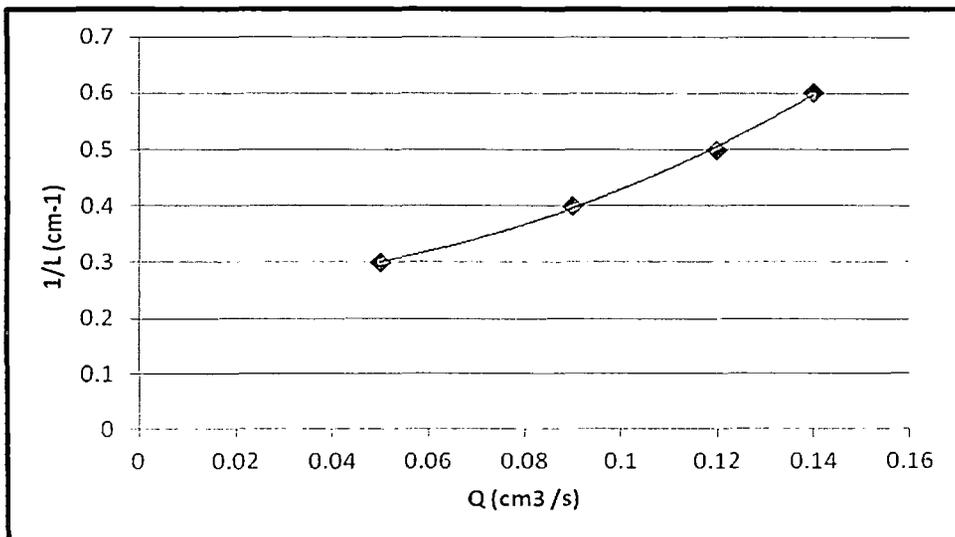


Fig. N°39. Gráfica 1/L versus caudal Q

Tabla N° 9. Constantes de la ecuación para determinar la relación espesor vs. Caudal.

<b>Ecuación <math>1/L = a*Q^2 + b*Q + c</math></b>			
	<b><math>a(h^2/l^2m)</math></b>	<b><math>b(h/lm)</math></b>	<b><math>c(1/m)</math></b>
<b><math>1/L</math></b>			
<b><math>(1/m)</math></b>	18.353	-0.1942	0.2648

De acuerdo a la ecuación (21) de la ley generalizada de Darcy tenemos:

$$\frac{1}{L} = \frac{\mu'}{k_D} Q + \frac{\rho'}{k_N} Q^2 \quad , \quad (21)$$

Donde:  $\mu' = \mu/\Delta PA$  y  $\rho' = \rho/\Delta PA^2$ .

Conocidos los valores de a y b se pueden determinar las constantes Darcyana y No Darcyana.

## 6.5. Adsorción de Plomo

### 6.5.1. Sistema de Filtración N° 1 a Gravedad

Con una concentración inicial de 18 mg/l de plomo se graficaron los resultados de la medición por AA (ver Fig. N° 40) de 22 muestras con un volumen total filtrado de 0.90 litros y toma de la primera muestra a los 60 minutos y luego el muestreo cada 15 minutos.

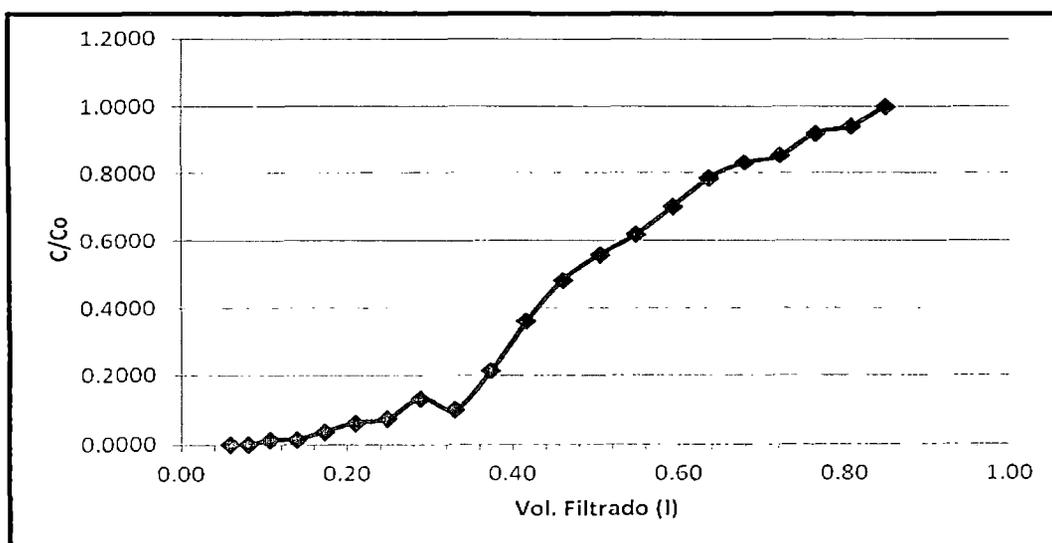


Fig. N° 40. Gráfica C/Co versus Vol. Filtrado (l)

Con una concentración inicial de 6.5 mg/l de plomo se graficaron los resultados de la medición por AA (ver Fig. N° 41) de 23 muestras con un volumen total filtrado de 3.30 litros y toma de muestra cada 1 hora.

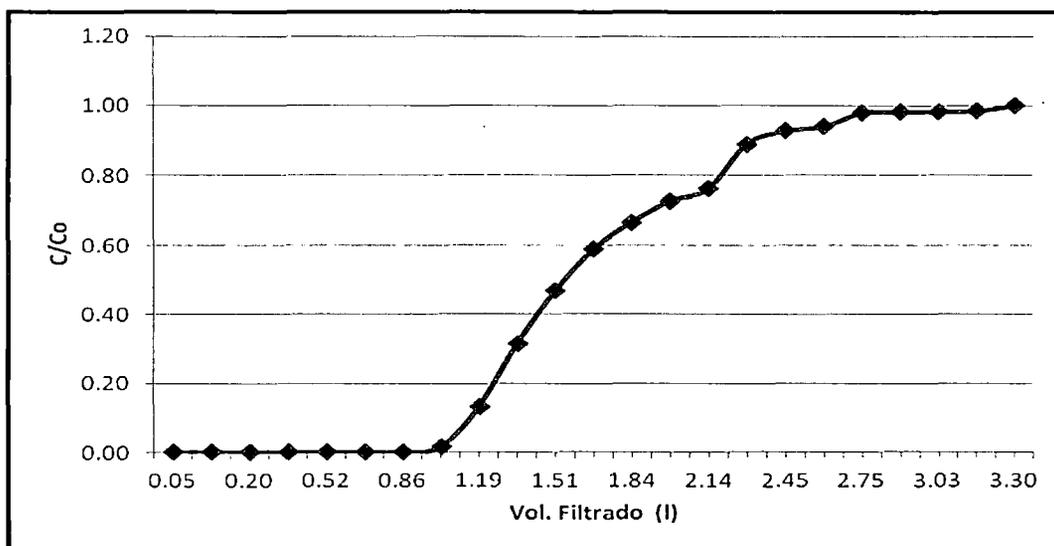


Fig. N° 41 Gráfica C/Co versus Vol. Filtrado (l)

A partir de los resultados que se aprecian en las gráficas de la Fig. N° 40 y de la Fig. N° 41 se determinan el punto de ruptura y punto de saturación así como el coeficiente de adsorción y la eficiencia del filtro.

Para hallar el punto de ruptura y saturación se utilizaron las fórmulas (3) y (4) las cuales al multiplicarlas por la concentración inicial  $C_0$  da la masa total de plomo retenida y la masa retenida hasta el punto de ruptura respectivamente. De tal forma que:

$$V_t = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dV \propto A_1 + A_2, \quad (22)$$

$$V_u = \int_0^{V_u} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dV \propto A_1, \quad (23)$$

Se tiene que:

$$\text{Masa total de plomo retenida} = C_0 V_t$$

$$\text{Masa de plomo retenida hasta el punto de ruptura} = C_0 V_u$$

Es así como de las gráficas anteriores se obtubieron los siguientes resultados:

Tabla N° 10. Volumen de filtrado hasta el punto de ruptura y saturación.

Co (mg/L)	Vu (L)	Vt (L)	Vu*Co (mg)	Vt*Co (mg)
	A1	A1 + A2		
18	0.110	0.538	1.980	9.684
6.5	1.030	1.686	6.695	10.959

Conocida la masa del filtro se puede determinar la cantidad de contaminante adsorbido por gramo de adsorbato. La masa del filtro es de 9 g, entonces se puede determinar el coeficiente de adsorción expresado en mg de Pb por gramo de adsorbente.

Tabla N° 11. Masa de plomo retenido hasta el punto de ruptura y saturación. Coeficiente de adsorción.

Co	18 ppm		6.5 ppm	
	Pto. Rup.	Pto. Sat.	Pto. Rup.	Pto. Sat.
Pb retenido (mg)	1.98	9.68	6.70	10.96
Pb no retenido (mg)	0.03	14.33	0.10	21.79
Coeficiente de adsorción (mg Pb /g adsorbente)	-	1.08	-	1.22
Eficiencia	98.60%	40.32%	98.48%	33.49%

De la tabla anterior se puede deducir que el coeficiente de adsorción es mayor que 1 mg Pb / g de adsorbente.

### 6.5.2. Sistema de Filtración N° 2 a Presión

Con una concentración inicial de 4.4 mg/l de plomo se graficaron los resultados de la medición por AA (ver Fig. N° 42) de 12 muestras con un volumen total filtrado de 7.72 litros y toma de muestra cada 5 minutos.

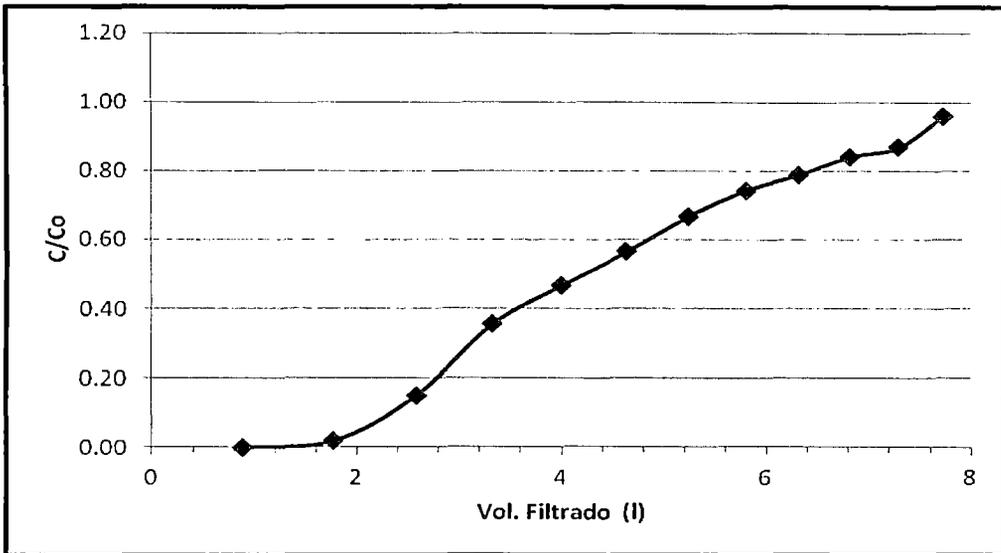


Fig. N° 42. Gráfica C/Co versus Vol. Filtrado (l)

Con una concentración inicial de 0.5 mg/l de plomo se graficaron los resultados de la medición por AA (ver Fig. N° 43) de 30 muestras con un volumen total filtrado de 78.01 litros y toma de muestra cada 5 minutos.

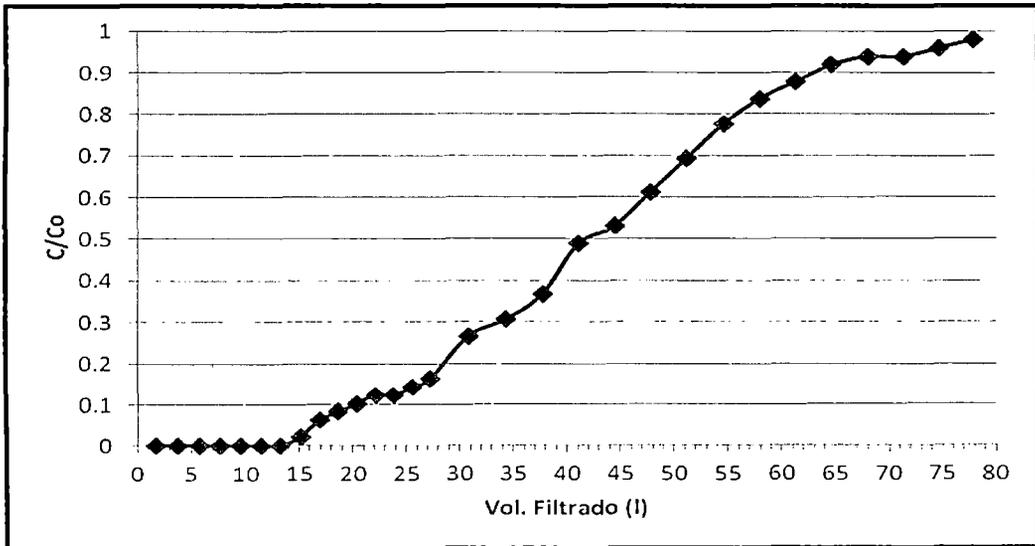


Fig. N° 43. Gráfica C/Co versus Vol. Filtrado (l)

A partir de los resultados que se aprecian en las gráficas de la Fig. N° 42. y de la Fig. N° 43 se determinan el punto de ruptura y punto de saturación así como el coeficiente de adsorción y la eficiencia del filtro.

Se utilizan las fórmulas (22) y (23) para hallar el punto de ruptura y saturación. Es así como de las gráficas anteriores se obtubieron los siguientes resultados:

Tabla N° 12. Volumen de filtrado hasta el punto de ruptura y saturación.

Co (mg/L)	Vu (L)	Vt (L)	Vu*Co (mg)	Vt*Co(mg)
	A1	A1 + A2		
4.4	1.77	4.49	7.79	19.75
0.5	15.13	36.75	7.57	18.38

Conocida la masa del filtro se puede determinar la cantidad de contaminante adsorbido por gramo de adsorbato. La masa del filtro es de 18 g, entonces se puede determinar el coeficiente de adsorción expresado en mg de Pb por gramo de adsorbente.

Tabla N° 13. Masa de plomo retenido hasta el punto de ruptura y saturación. Coeficiente de adsorción.

Co	4.5 ppm		0.5 ppm	
	Pto. Rup.	Pto. Sat.	Pto. Rup.	Pto. Sat.
Pb retenido (mg)	7.79	19.75	7.57	18.38
Pb no retenido (mg)	0.14	32.58	0.15	37.44
Coeficiente de adsorción (mg Pb /g adsorbente)	-	1.10	-	1.02
Eficiencia	98.21%	37.74%	98.04%	32.92%

De la tabla anterior se puede deducir que el coeficiente de adsorción es mayor que 1 mg Pb / g de adsorbente.

### 6.5.3. Sistema de Filtración N° 3

Con una concentración inicial de 13.5 mg/l de plomo se graficaron los resultados de la medición por AA (ver Fig. N° 44) de 36 muestras con un volumen total filtrado de 112.50 litros y toma de muestra cada 20 minutos hasta llegar a los 60 minutos de muestreo, luego cada 30 minutos hasta llegar a las 4 horas de muestreo, luego cada hora hasta las 16 horas de muestreo y finalmente cada 2 horas.

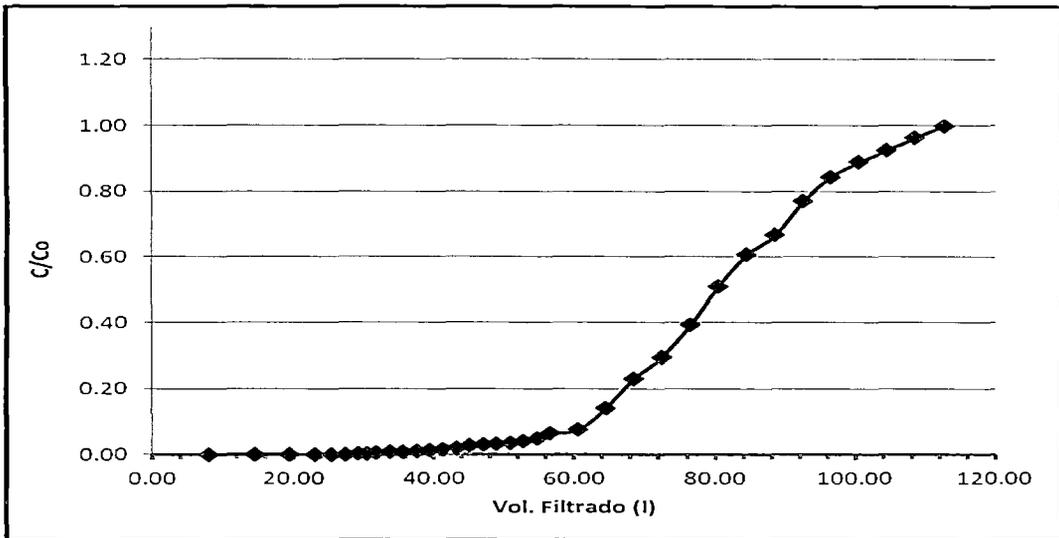


Fig. N° 44. Gráfica C/Co versus Vol. Filtrado (l)

Con una concentración inicial de 6.8 mg/l de plomo se graficaron los resultados de la medición por AA (ver Fig. N° 45) de 46 muestras con un volumen total filtrado de 166.25 litros y toma de muestra cada 20 minutos hasta llegar a los 60 minutos de muestreo, luego cada 30 minutos hasta llegar a las 4 horas de muestreo, luego cada hora hasta las 24 horas de muestreo y finalmente cada 2 horas.

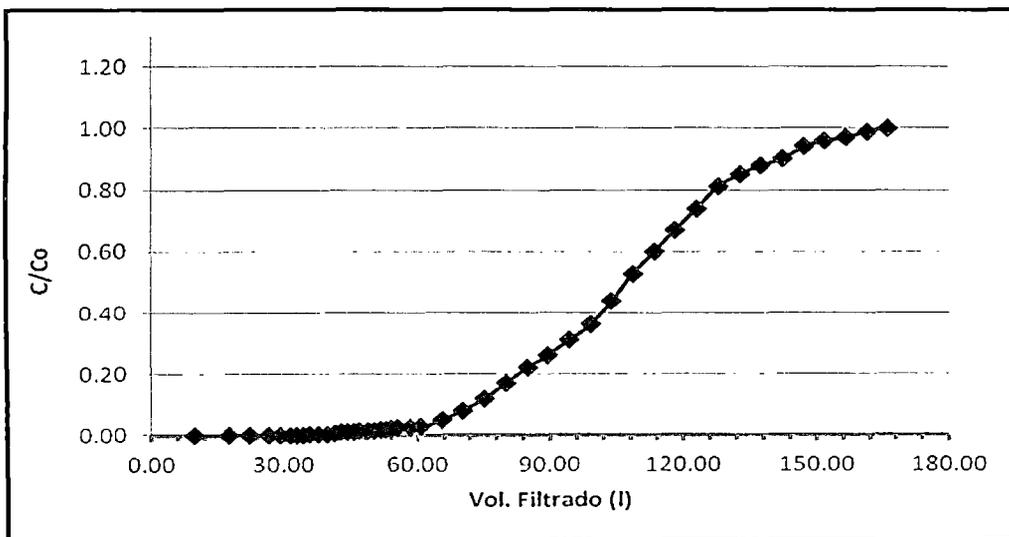


Fig. N° 45. Gráfica C/Co versus Vol. Filtrado (l)

A partir de los resultados que se aprecian en las gráficas de la Fig. N° 44 y de la Fig. N° 45 se determinan el punto de ruptura y punto de saturación así como el coeficiente de adsorción y la eficiencia del filtro.

Se utilizan las fórmulas (22) y (23) para hallar el punto de ruptura y saturación. Es así como de las gráficas anteriores se obtubieron los siguientes resultados:

Tabla N° 14. Volumen de filtrado hasta el punto de ruptura y saturación.

Co (mg/L)	Vu (L)	Vt (L)	Vu*Co (mg)	Vt*Co(mg)
	A1	A1 + A2		
13.5	29.20	31.98	394.20	431.72
6.8	35.51	59.69	241.47	405.87

Conocida la masa del filtro se puede determinar la cantidad de contaminante adsorbido por gramo de adsorbato. La masa del filtro es de 180 g, entonces se puede determinar el coeficiente de adsorción expresado en mg de Pb por gramo de adsorbente.

Tabla N° 15. Masa de plomo retenido hasta el punto de ruptura y saturación.  
Coeficiente de adsorción.

Co	13.5 ppm		6.8 ppm	
	Pto. Rup.	Pto. Sat.	Pto. Rup.	Pto. Sat.
Pb retenido (mg)	394.20	431.72	241.47	405.87
Pb no retenido (mg)	0.58	1518.75	0.36	1130.50
Coeficiente de adsorción (mg Pb /g adsorbente)	-	2.40	-	2.25
Eficiencia	99.85%	22.13%	99.85%	26.42%

De la tabla anterior se puede deducir que el coeficiente de adsorción es mayor que 2 mg Pb / g de adsorbente.

## 7. APLICACIÓN

Trabajos anteriores con el uso de filtros de carácter ecológico fabricados en base de productos naturales tales como el filtrón (Nicaragua), el ecofiltro (Guatemala) o los filtros brasileros que contienen carbón activado, son ejemplo que estos sistemas son eficientes en la purificación de agua para consumo humano.

El producto final es económico, de fácil uso y eficaz en la remoción de plomo y otros metales pesados. Por lo tanto recomendable para su aplicación en la purificación de agua de uso doméstico.

La presente tesis tiene como finalidad presentar el proceso de fabricación de un producto de origen natural y económico, así mismo sus características adsorbentes y con resultados experimentales que nos permiten recomendar su aplicación para la remoción de plomo en agua potable.

Por lo expuesto anteriormente se propone la aplicación de los filtros adsorbentes hechos de arcilla en la purificación de agua en localidades rurales que no cuentan con un sistema adecuado de tratamiento de agua o que se abastecen directamente de fuentes con contenido de metales pesados.

Se recomienda tomar como base esta investigación para futuros trabajos de uso de arcillas en remoción de otros metales pesados, tanto con fines de purificación de agua como para la recuperación de los metales para su posterior reuso.

## 8. CONCLUSIONES

- Se corrobora la hipótesis planteada al remover en los tres sistemas la concentración de plomo hasta valores por debajo a los 0.05 ppm.
- Se desarrolló una técnica reproducible de fabricación de filtros porosos de discos de bentonita-aserrín y de bentonita, caolinita y dolomita, así como de filtros porosos cilíndricos de bentonita, caolinita y dolomita mediante procesos de mezcla, tamizado, compactación y calcinación.
- El caudal Q que pasa por el filtro, tiene una relación con el grado de porosidad, que resulta ser del tipo cuadrática de la forma:

$$Q = a*n^2 + b*n + c,$$

para el caso de la porosidad n (porcentaje de aserrín) y,

$$Q = a*d^2 + b*d + c,$$

para el caso de la porosidad d (porcentaje de dolomita)

- El caudal Q tiene una relación con el espesor de filtro del tipo cuadrática que cumple la ley generalizada de Darcy, de la forma:

$$1/L = a*Q^2 + b*Q + c$$

- Las pruebas de adsorción del sistema N°1 demuestran que los filtros de disco hechos de bentonita y aserrín pueden retener plomo con un coeficiente de adsorción de 1 mg de Pb / g de adsorbente.
- Las pruebas de adsorción del sistema N°2 demuestran que los filtros de disco hechos de bentonita, caolinita y dolomita pueden retener plomo con un coeficiente de adsorción de 1 mg de Pb /g de adsorbente.
- Las pruebas de adsorción del sistema N°3 demuestran que los filtros cilíndricos hechos de bentonita, caolinita y dolomita pueden retener plomo con un coeficiente de adsorción de 2 mg de Pb /g de adsorbente.

## REFERENCIAS

- [1] Albert L, Badillo F. (1991) "*Environmental Lead in Mexico.*" Rev. Environ Contam Toxicol 117:1-411.
- [2] Tölgyessy, P., "*Chemistry and Biology of Water, Air and Soil. Environment Aspects.*", Tölgyessy, J., Elsevier, Amsterdam, 1993, Chap. 9.
- [3] Juárez Soto, Henry S. "*Contaminación del Río Rímac por Metales Pesados y Efecto en la Agricultura en el Cono Este de Lima Metropolitana.*" Tesis, Universidad Agraria la Molina. Lima, Perú, 2006.
- [4] Ponce Vélez, G., y A.V. Botello. "*Aspectos Geoquímicos y de Contaminación por Metales Pesados en la Laguna de Términos, Campeche.*" Hidrobiológica 1, n°2 (1992): 1-10.
- [5] Vaca-Mier, M.; López-Callejas, R.; Gehr, R.; Jiménez Cisneros, B.E. y Alvarez, P.J.J. (2001). "*Heavy Metal removal with Mexican clinoptilolite: multicomponent ionic Exchange.*" Water Research. 35(2): 373-378
- [6] Cañizares, R. "*Biosorción de Metales Pesados Mediante el uso de Biomasa Revista Latinoamericana de Microbiología.*", n°42 (2000): 131-143
- [7] Högfeldt, E., "*Ion Exchangers*" Dofner, K., Ed., Walter de Gruyter, Berlin-New York, 1991, p. 573.
- [8] Lothenbach, B., Furrer, G., Scharli, H. Schulin, R. Immobilization of zinc and cadmium by montmorillonite compounds: effect of aging and subsequent acidification. Environ. Sci. Technol., 1999, 33, 2945-2952
- [9] Celis, R., Hermosin, M. C., Cornejo, J. Heavy metal adsorption by functionalized clays. Environmental Science Technology. 2000, 34, 4593-4599.
- [10] Boulton, K. A. ; Cowper, M. M. ; Heath, T. G.; Sato, H.; Shibusaki, T., Yui, M. Towards and understanding of the sorption of U(VI) and Se(IV) on sodium bentonite. Journal of Contaminant Hydrology, 1998, 35, 141-150.

- [11] Berequeta, G., Arog, A. Z., Ozela, M. Z. Removal Pb(II), Cd(II), Cu(II), and Zn(II) from aqueous solutions by adsorption on bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997, 187, 338-343.
- [12] Banat, F., Al-Bashir, B., Al-Asheh, S., Hayajneh, O. "Adsorption of phenol by bentonite". *Environmental Pollution*, 2000, 107, 391-398.
- [13] Guitipour, S., Bowers, M. T., Haff, W., Bodocsi, A. "The efficiency of modified bentonite clays for removal of aromatic organic from oily liquid wastes". *Spill Science and Technology Bulletin*, 1997, 4, 155-164.
- [14] Paulino A.T. Tessari J.A., Nogami E.M., Lenzi E. y Nozaki J. "Lipid increase induced by lead acumulation in tilapia *Oreochromis niloticus* B." *Environ. Contam. Tox*, 2005, 75, 42-49.
- [15] Gupta V.K., Ali S. y Mohan I.D. "Equilibrium uptake and sorption dynamics for the removal of a basic dye (basic red) using low-cost adsorbents." *J. Coll. Inter. Sci*, 2003, 265,257-264.
- [16] Villora J. M., Callejas P. y Barba M.F. "Influencia de procesamiento de materiales cerámicos en su comportamiento como adsorbente de iones de aguas industriales." *Bol. Soc. Esp. Ceram*, 2004, 43, 75-79
- [17] Han R.P. ,Zou W.H., Zhang Z.P., Shi J. y Yang J.J. "Removal of Cooper (II) and Lead (II) from aqueous solution by manganese oxide coated sand-I. Characterization and kinetic study." *J. Hazard Mater*, 2006, 137, 384 – 395.
- [18] Paulino A.T., Minasse F.A.S., Guilherme M.R., Reis A.V., Muniz E.C. y Nozaki J. "Novel adsorbent based on silkworm chrysalides for removal of heavy metals from wastewaters". *J. Coll. Inter. Sci*, 2006, 301, 479-487.
- [19] Bradl, H.B, "Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents". *J. of Colloid Interface Sci.* n. 277, 2004, p.1.
- [20] Coles, C.A. y R.N. Yong: "Aspects ok kaolinite characterization and retention of Pb and Cd", *Appl. Clay Sci.*, n. 39, 2002, p, 22.

- [21] Manoj, M.; M. Petrangeli Papini y E. Rolle: "*Modeling Lead Adsorption on Clays by Models with and without electrostatic Terms*", J. Colloid Interface Sci., n. 179, 1996, pp.412-425.
- [22] Chantawong, V.; N.W. Harvey y V.N. Bashkin. "*Comparison of Heavy Metal Adsorption by Thai Kaolin and Ball Clay*." Water, Air and Soil Pollution, 2003, 148: 111-125.
- [23] Orumwense, F.F.O. "*Removal of lead from water by adsorption on a Kaolinitic clay*". Journal of Chemical Technology And Biotechnology, 1996, 65: 363-369.
- [24] Farrah, H; Pickering W. F. "The sorption of zinc species by clay minerals". Journal of Chemistry 29(8), Australia, 1979, 1649-1656.
- [25] Barbier F., Duc G. Petit-Raurel M. "*Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution to the montmorillonite/water interface*", Colloids Surf. A, 166, 153-159.
- [26] Cruz-Guzmán, M.; R. Celisa; M.C. Hermosin; W.C. Koskinen; E.A. Naterb y J. Cornejo: "*Heavy Metal Adsorption by Montmorillonites Modified with Natural Organic Cations*", Soil Sci. Soc. A.J. vol 70, 2006, pp. 215-221.
- [27] Krikorian, N. y D.F.Martin: "*Extraction of Selected Heavy Metals Using Modified Clays*", J. Environ. Sci. Heal., vol. 40, n. 3(2005), pp.601-608
- [28] Vásquez, W., y H. Deza. "*Eficiencia de Filtros Cerámicos Porosos en la Adsorción de Metales Pesados*". Tesis de Ciencia de los Materiales, Universidad Nacional de Trujillo, 2005.
- [29] Inga, José. "*Fabricación de Cerámicos Porosos Adsorbentes a Base de Arcilla para la retención de contaminantes en Efluentes Industriales*". Tesis, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería. Lima, Perú, 2007.
- [30] Picasso, Gino, y María del Rosario Sun Kou. "*Aplicaciones Tecnológicas de las Arcillas Modificadas*". Rev. Soc. Quím. Perú 74, n°1 (2008): 57-74

[31] Gabriel T., Erika, Magali Vivas, Rosario Sun y Abel Gutarra. "*Modificación Química de Arcillas y su Aplicación en la Retención de Colorantes*". Rev. Soc. Quím. Perú 71, n°1, 2005, p. 26-36

[32] Lantagne, Daniele S. Investigación del Filtro de Barro Impregnado con Plata Coloidal Promovido por Ceramistas por La Paz. Reporte 1: Efectividad Intrínseca, Seattle: Comunidad Jubilee House, 2001.

[33] Anne, M. L., Klaus Keller Kraepiel, and Fracois M. M. Morel. A Model for Metal Adsorption on Montmorillonite. Journal of Colloid and Interface Science 210 (1999): 43-54

[34] Carriazo, José Gregorio, M. Barrera-Vargas, y Martha Saavedra. Empleo de Dos Arcillas Naturales Colombianas en la Eliminación de Iones Metálicos en Solución Acuosa. J. Scientia Et Technica XI, n°28 (2005): 181-185.

[35] Andrade, L., E.F. Covelo, y F.A. Vega. Uso de Arcillas Especiales para Depuración de Aguas Residuales. Inf. Tecnol. (Online). (citado 19-01-2011). 16, n° 1 (2005).

[36] Delgado G. Estudio de filtros cerámicos para el diseño y desarrollo de sistemas domésticos de bajo costo. Aplicación al abatimiento de contaminantes químicos en la potabilización del agua. Universidad Nacional de La Plata. Argentina. Edición de internet. Disponible en: [www.fba.unlp.edu.ar/news/SCYTEC/PDF/DELGADO.pdf](http://www.fba.unlp.edu.ar/news/SCYTEC/PDF/DELGADO.pdf) (ultimo acceso: junio 2011)

[37] Lead and Human Health American Council on Science and Health, New York, USA, 1997

[38] Aufderheide A, Wittmers L (1992). Selected aspects of the spatial distribution of lead in bone. Neurotoxicology 13: 809-820.

[39] Sanín LH, González-Cossio T, Romieu I (1998). Acumulación de plomo en hueso y sus efectos en la salud. Salud pública Mex 40: 359-368

[40] Berkowitz GS, Moline JM, Todd AC (1999). Methodological issues related to studies of lead mobilization during menopause. Salud pública Mex 41: 88-92.

[41] Liou S, Wu T, Chiang H (1996). Blood lead levels in taiwanese adults and influencing factors. *Sci Total Environ.* 180: 211-219

[42] González M, Banderas JA, Raya C (1997). Cuantificación de plomo, cadmio y cromo mediante sialoquímica. *Salud Pública Mex* 39: 179-186

[43] Leoni, A. J. “*Depósitos naturales de suelos*” Curso: Geotecnia I, Facultad de Ingeniería. U.N.L.P, edición internet.

Disponible en: <http://www.ing.unlp.edu.ar/constr/g1> (último acceso: Abril 2011)

[44] Montmorillonite: Montmorillonite *mineral information and data.*

Disponible en <http://www.mindat.org/min-2821.html> (último acceso: Mayo de 2011)

[45] Materials Research Science and Engineering Center on Nanostructured Interfaces: Montmorillonite. Disponible en:

<http://mrsec.wisc.edu/Edetc/pmk/esp/montmorillonite.html> (último acceso: Mayo de 2011)

[46] García E., Suárez M. Las Arcillas: propiedades y usos. Disponible en: <http://www.uclm.es/users/higueras/yymm/Arcillas.htm> (último acceso: Junio de 2011)

[47] Minerales no metálicos en el Perú : Arcillas. Disponible en:

<http://geofisicosas.blogspot.com/2010/07/minerales-no-metalicos-en-el-peru.html> (último acceso: Junio de 2011).

[48] Caolín. Disponible en: [es.wikipedia.org/wiki/Caolín](http://es.wikipedia.org/wiki/Caolín) (último acceso: Junio de 2011)

[49] Gonzales L. J. M. Las arcillas como minerales industriales: caolines, bentonitas y arcillas especiales. Academia de Ciencias Exactas, Físicas, Químicas y Naturales de Zaragoza. 2000.

[50] Estructura y clasificación de los minerales de arcilla. Disponible en: [http://www.uclm.es/users/higueras/MGA/Tema09/Tema\\_09\\_OtrosMin\\_2\\_1.htm](http://www.uclm.es/users/higueras/MGA/Tema09/Tema_09_OtrosMin_2_1.htm)

(último acceso: Junio de 2011)

[51] Kaolinite Mineral Data: General Information. Disponible en:

<http://webmineral.com/data/Kaolinite.shtml> (último acceso: Junio de 2011)

[52] Alfonso A. Romero, Silvana L. Flores, Walter Arévalo. "Tratamiento de efluentes de la industria minera con dolomita", Revista de la Facultad de Ingeniería Industrial de la UNMSM, edición de internet, junio de 2010. Disponible en: <http://www.scielo.org.pe/pdf/id/v13n1/a13v13n1.pdf> (último acceso: Abril 2011)

[53] *Dolomite: Dolomite mineral information and data.*

Disponible en <http://www.mindat.org/min-1304.html> (último acceso: Mayo de 2011)

[54] *Cristal Structure Gallery* Disponible en:

[http://staff.aist.go.jp/nomura-k/common/STRUCIMAGES/CaMg\(CO3\)2-Dolomite.gif](http://staff.aist.go.jp/nomura-k/common/STRUCIMAGES/CaMg(CO3)2-Dolomite.gif) (último acceso: Mayo de 2011)

[55] Flores S. Tratamiento de remediación de efluentes metalúrgicos con énfasis en el abatimiento de cobre con dolomita. Tesis Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y Geográfica. Universidad Mayor de San Marcos. 2009.

[56] Galán E. González I. Minerales y rocas industriales usados para protección ambiental. Dpto. de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Facultad de Química. Universidad de Sevilla. 2006: 115.

[57] Ovín A, María. Depuración de Efluentes Industriales con Carbón Activo. Adsorción de Contaminantes y Regeneración del Adsorbente. Tesis. Universidad de Oviedo, España, Febrero 2003.

[58] Richardson, J.,F., y J. H. Harker. Chemical Engineering: Particle Technology and Separation Processes. Fifth Edition. Vol. 2. Oxford: Elsevier, 2002.

[59] Churchman, G. J., W.P. Gates, B.K.G. Theng, and G. Yuan. Clays and Clay Minerals for Pollution Control. Vol. 1, chap. 11.1 in Handbook of Clay Science, edited by F. Bergaya, B.K.G. Theng and G. Lagaly, 626-631. Elsevier, 2006.

[60] Sposito, Garrison. The Surface Chemistry of natural Particles. New York Oxford University Press, 2004.

[61] Chang, F. R.C., N.T. Skipper, K. Refson, J. A. Greathouse, and G. Sposito. In Mineral-Water Interfacial Reactions, 88-106. Washington, DC: American Chemical Society, 1998.

[62] Sposito, G. Chap. 2 in The Chemistry of Soils. New York: Oxford University Press, 1989.

[63] Undabeytia, T., y E. Morillo. Comparación de la Adsorción Simultánea y Sucesiva de los Metales Pesados Cadmio y Zinc respecto a un Plaguicida Catiónico sobre Montmorillonita. Revista Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía, 1993: 127-128.

[64] Bergaya, F., and G. Lagaly. General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science. Vol. 1, chap. 1 in Handbook of Clay Science, edited by F. Bergaya, B.K.G. Theng and G. Lagaly, 3-9. Elsevier, 2006.

[65] Roque-Malherbe, Rolando M.A. The Plug-Flow Adsorption Reactor. In Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials, 167-180. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2007.

[66] Gupta, Avinash. Handbook of Chemical Engineering Calculations. Third Edition. Bloomfield, Connecticut: McGraw-Hill, 2004.

[67] McCabe, Warren L., Julian C. Smith, y Peter Harriot. Operaciones Unitarias en Ingeniería Química. Cuarta Edición. Madrid: McGraw-Hill, 1998.

[68] Droste, R. Theory and Practice of Water and Wastewater Treatment. New York: J. Wiley & Sons, 1997.

[69] Pansini, M. Natural Zeolites as Cation Exchangers for Environmental Protection Mineralism Deposita 31 (1996): 563-575

- [70] Michaels, A.C. *Ind. Eng. Chem.* 44 (1952): 1922
- [71] Bansal, R.C., and G. Meenakshi. *Activated Carbon Adsorption*. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2005.
- [72] Geankoplis, Christie J. *Procesos de Transporte y Operaciones*. Tercera Edición. México: Compañía Editorial Continental, S.A., 1998.
- [73] Gregg, S.J., and K. S. W. Sing. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Second Edition. London: Academic Press Inc., 1982.
- [74] Hellstrom, J. G. I., and T.S. Lundstrom. *Flow Through Porous Media at Moderate Reynolds Number*. *Magazine of Modelling for Material Processing*, 2006: 129.
- [75] Moreira, E. A., and J. R. Coury. "The Influence of Structural Parameters on Permeability of Ceramic Foams." *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 21, no. 01 (2004): 23-24.
- [76] Callister, William D. *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Tercera Edición. Vol. 1. Barcelona: Reverté S.A., 1998.
- [77] Ramachandran, V.S., Ralph M. Paroli, James J. Beaudoin, y Ana H. Delgado. *Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials*. New York: Noyes Publications, 2002.
- [78] Speyer, Robert F. *Thermal Analysis of Materials*. New York: Marcel Dekler, Inc., 1993.
- [79] Besoain Eduardo, *Mineralogía de arcillas de suelos*, Bib. Orton IICA, CATIE, 1985.
- [80] Guggenheim, Stephen, y A.F. Koster van Groos. "Baseline Studies of the Clays Minerals Society Source Clays: Thermal Analysis." *Clays and Clay Minerals* 49, n°5, 2001: 433-443.
- [81] Bhor, B. F., and Randall E. Hughes. "*Scanning electron Microscopy of Clays and Clay Minerals*." *Clays and Clay Minerals* (Pergamon Press) 19 (1971): 49-54.

[82] Reed, S. J. B. *Electron Microprobe analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology*. Second Edition. New York: Cambridge University Press, 2005.