

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

Facultad de Ciencias

Escuela Profesional de Ingeniería Física



TESIS

PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE
INGENIERO FÍSICO

Titulado:

Fabricación de Filtros Adsorbentes de Bentonita y su Aplicación en la Retención de Plomo

Presentado por:

David E. Peralta Padilla

Asesor:

Dr. Abel Gutarra Espinoza

LIMA - PERÚ

2011

Fabricación de Filtros Adsorbentes de Bentonita y su Aplicación en la Retención de Plomo

RESUMEN

Se desarrolló una técnica para elaborar filtros cerámicos porosos con buenas propiedades mecánicas y de adsorción. Para ello se partió de una mezcla de bentonita con partículas finas de aserrín de aproximadamente 150 μm . La mezcla fue prensada en seco y luego calcinada según un perfil de temperaturas determinado experimentalmente.

Los filtros fueron caracterizados estructuralmente por difracción de rayos X identificándose las fases de arcilla montmorillonita y otras impurezas como cuarzo y feldespatos. El análisis térmico se hizo usando análisis térmico diferencial y termogravimétrico, evidenciando los cambios de fase que experimenta la muestra a diferentes temperaturas. Las propiedades mecánicas se establecieron por ensayos mecánicos de flexión.

Se estudió la influencia de la presión de compactación y la proporción de aserrín sobre el caudal, encontrándose ecuaciones semiempíricas entre estas variables. Se verificó el comportamiento del fluido según la ecuación de Forchheimer.

Los filtros finalmente fueron utilizados en la retención de plomo, partiendo de soluciones acuosas de PbCl_2 de diferentes concentraciones. Las pruebas dieron una buena eficiencia en la retención de plomo, con un coeficiente de adsorción de 1 mg de plomo por gramo de adsorbente.

INDICE

1. Introducción	6
1.1. Contaminación por Metales Pesados en el Agua	7
1.2. Métodos de Remoción de Aguas Contaminadas por Metales Pesados	8
1.3. Filtros.....	9
1.4. Antecedentes.....	9
1.4.1 Antecedentes Nacionales.....	10
1.4.2. Antecedentes Internacionales	11
1.5. Objetivo	12
2. Fundamento Teórico	13
2.1. Arcillas	13
2.1.1. Montmorillonita.....	13
2.1.2. Propiedades Físico-Químicas de la Montmorillonita	17
2.1.2.1. Superficie Específica	17
2.1.2.2. Capacidad de Intercambio Catiónico.....	18
2.1.2.3. Capacidad de Adsorción.....	18
2.1.2.4. Hidratación Interlaminar e Hinchamiento	18
2.2. Adsorción	19
2.2.1. La Naturaleza de los Adsorbentes	20
2.2.2. Adsorción de Cationes Metálicos Pesados	20
2.2.3. Mecanismos de Adsorción de Iones de Metales Pesados.....	20
2.2.4. Equilibrio de Adsorción	25
2.2.5. Filtros Compactos y Curva de Ruptura	27
2.2.5.1. Filtros Compactos.....	27
2.2.5.2. Curva de Ruptura.....	28
2.3. Filtración.....	33
2.3.1. Porosidad	33
2.3.2. Ley de Darcy	35
3. Técnicas Experimentales	37
3.1. Caracterización de la Arcilla	37
3.1.1. Difracción de Rayos X	37

3.1.2. Análisis Térmico Diferencial (ATD).....	39
3.2. Análisis de Porosidad por Microscopía Electrónica.....	42
3.3. Ensayo de Resistencia a la Flexión	42
3.4. Fabricación del Filtro	43
3.4.1. Mezcla Arcilla-Aserrín.....	44
3.4.2. Compresión.....	45
3.4.3. Calcinación y Sinterización.....	46
3.5. Medición del Caudal.....	48
3.6. Determinación de la Adsorción de Metales por Absorción Atómica.....	49
4. Resultados Experimentales.....	51
4.1. Difracción de Rayos X	51
4.2. Cambios Estructurales Inducidos Térmicamente.....	52
4.3. Tamaño y Forma de los Poros.....	55
4.4. Resistencia a la Flexión.....	57
4.5. Curvas de Caudal.....	58
4.5.1. Caudal en Función de la Porosidad	58
4.5.2. Caudal en Función de la Presión de Compactación	60
4.6. Filtrado de Plomo	61
4.7. Relación entre el flujo y el Espesor del Filtro	62
5. Discusiones	63
5.1. Cambios Estructurales Inducidos Térmicamente.....	63
5.2. Resistencia a la Flexión.....	63
5.3. Caudal en Función de la Porosidad	65
5.3. Efecto del Aserrín Sobre la Porosidad.....	64
5.4. Caudal en Función de la Presión de Compactación	67
5.5. Adsorción de Plomo	68
5.7. Relación Entre el Flujo y el Espesor del Filtro.....	70
6. Conclusiones.....	72
Referencias.....	73

1. Introducción

Los materiales cerámicos porosos tienen un gran potencial para muchas aplicaciones químicas, térmicas y mecánicas. Además poseen características que les dan ventajas sobre los materiales metálicos o poliméricos. Los cerámicos porosos tienen su principal aplicación como aislantes térmicos, filtros, adsorbentes y biocerámicos. Los requerimientos para la matriz cerámica y la estructura porosa varían dependiendo del tipo de aplicación; por ejemplo, para aislantes térmicos se requieren materiales con poros cerrados, mientras que para los materiales adsorbentes es conveniente utilizar un material con poros abiertos.

La retención de metales pesados de soluciones acuosas, provenientes de procesos industriales tales como la fabricación de productos: textiles, papeles, pinturas, baterías, etc., representa un tema importante en el campo de la salud pública y el medio ambiente. Por ejemplo, el plomo daña el sistema nervioso central humano y causa desbalance en el crecimiento de los organismos humanos jóvenes [1]. El carbón activado es el material adsorbente que tiene la más alta efectividad de eliminación de metales pesados contenidos en aguas contaminadas; sin embargo, su aplicación industrial está limitada por su alto costo [2]; por esta razón, en la última década se han desarrollado intensamente materiales adsorbentes alternativos [3, 4, 5]. Un problema vigente es la obtención de materiales adsorbentes que combinen óptimamente su costo y efectividad, y que además posean propiedades mecánicas adecuadas que permitan su fácil manipulación. Los materiales cerámicos tienen buenas propiedades mecánicas, durabilidad química y muy buenas propiedades de adsorción.

Uno de los métodos utilizados para la producción de materiales cerámicos con porosidad abierta es el de la esponja polimérica [6,7], el cual consiste en la impregnación de una suspensión de arcilla en la esponja, luego se continúa con un tratamiento de secado y otro térmico. El producto final es una réplica de la esponja en forma de monolito de arcilla.

Las arcillas son minerales no metálicos abundantes y de muy bajo costo en nuestro medio. Se han realizado muchos trabajos que demuestran que las arcillas, especialmente la bentonita (montmorillonita con impurezas), pueden adsorber contaminantes orgánicos e inorgánicos, sin embargo, la mayoría de pruebas han sido realizadas con arcilla en polvo.

En el presente trabajo se desarrolló una técnica para elaborar filtros cerámicos porosos con buenas propiedades mecánicas y de adsorción a partir de la mezcla de bentonita con partículas finas de aserrín de aproximadamente 150 μm , y su final aplicación en la retención de plomo iónico presente en una solución acuosa. La posterior utilización de estos filtros por parte de diversas empresas industriales será de gran ayuda para la protección del medio ambiente, los pobladores de las zonas aledañas, el agro local, y de nuestro planeta.

1.1. Contaminación por Metales Pesados en el Agua

La rápida industrialización y el auge de la minería han provocado serios problemas de contaminación con estos metales. Varios autores han mostrado el riesgo de contaminación por metales pesados en el agua. También se ha demostrado que, además de causar diversos problemas ambientales, la exposición a metales pesados es la causa de degradación y muerte de la vegetación, ríos, animales, e incluso de daños directos en el ser humano [8].

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 estas 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. Según el Instituto Nacional de Estadística e Informática (INEI), la concentración de plomo en el río Rímac en noviembre del 2010 fue de 0,011 mg /l (disminuyendo 84,3% respecto a noviembre del 2009). La concentración de marzo del 2010 fue una de las más elevadas de ese año, llegando a 3.44 mg/l (aumentando 60% respecto al mismo mes del 2009). En promedio, las concentraciones de plomo en el río Rímac casi siempre están por encima del límite máximo permitido.

La peligrosidad de los metales pesados es mayor al no ser química ni biológicamente degradables, y se acumulan en el agua y subsuelo a concentraciones tóxicas para las plantas, animales y seres humanos [8]. 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 muchos daños a los consumidores [9]. 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 [8]. Según la OMS, el nivel máximo de plomo permitido en el agua potable es de 0.05 mg/l (ppm), y esta misma concentración de plomo es para el agua de uso agrícola.

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 [8]. También provoca lesiones en los riñones, insuficiencia renal, daña la función reproductora masculina, y provoca algunos efectos adversos en el embarazo [8].

1.2. Métodos de Remoción de Aguas Contaminadas por Metales Pesados

Actualmente, se buscan alternativas eficientes y de bajo costo que permitan tratar agua contaminada con metales pesados. Existen varios métodos, entre ellos destacan:

- La utilización de 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 [10].
- Procesos de precipitación como hidróxidos y sulfuros utilizando reactivos químicos son empelados para la remoción de ciertos metales pesados (Cu^{+2} , Fe^{+2} , Pb^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2}) [11].
- El método de flotación, que consiste en introducir burbujas finas de gas (generalmente aire) en el líquido contaminado. Las burbujas se adhieren a los cationes metálicos y la fuerza ascendente (principio de Arquímedes) del conjunto de

cationes y burbujas hace que los cationes asciendan a la superficie. Una vez que las cationes se hallan en la superficie, pueden recogerse [12].

- Adsorción por zeolitas.
- Adsorción por carbón activado, siendo este material el más eficiente en cantidad de contaminante removido, pero de alto costo.
- Otros métodos también utilizados para la remoción de metales pesados son: ultrafiltración, ósmosis inversa e intercambio [13].

1.3. Filtros

El filtro está hecho de un material que contiene poros de determinado tamaño, a través del cual se hace pasar un fluido para separar las partículas que tiene en suspensión. Existen varios tipos de filtros, entre los cuales destacan: el filtro de arena, de arena y grava, de carbón activado, de cerámico poroso, y de cartucho intercambiable de fibra sintética o celulosa. Todos los filtros mencionados anteriormente, a excepción del filtro de arena y de cerámico poroso, son de alto costo de producción y/o mantenimiento, tampoco son muy sencillos ni prácticos. Es por eso que es difícil que una familia de bajos recursos pueda adquirirlos y darles un adecuado mantenimiento. El filtro cerámico poroso desarrollado en este trabajo es de bajo costo y fácil mantenimiento.

1.4. Antecedentes

La arcilla es un material abundante y de bajo costo en nuestro país. Se dispone de muchos yacimientos de este compuesto sin explotar y solo se exportan con un mínimo de valor agregado como material de construcción. La arcilla ha sido muy utilizada desde las culturas pre-hispánicas en diversos campos como la cerámica ritual y utilitaria, salud, cosmética y alfarería. En la actualidad es utilizada en la industria petrolera, papelera, de pinturas, etc. Pero el campo más importante de aplicación es como adsorbente y descontaminante, así como en la construcción. La arcilla ha sido utilizada según diversos métodos como descontaminante, por ejemplo, para descontaminar colorantes industriales [7], diversos metales pesados [14, 15, 16, 17, 18,

19, 20], herbicidas [21], fenol [22]. También se ha reportado el uso de arcillas para la purificación del aire contaminado con gases o vapores como CO, NO_x, propanol [15].

1.4.1 Antecedentes Nacionales

En el Perú se han realizado varias investigaciones para la retención de metales pesados a partir de adsorbentes en forma de polvo. Sin embargo hay escasa información del uso de adsorbentes, en particular la bentonita, fabricada en forma compacta (monolitos) para adsorber contaminantes.

W. Vásquez y H. Deza [23] 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 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 [7] 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 las 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 acida y finalmente utilizados para la retención de colorantes de efluentes textiles.

Gino Picasso y Rosario Sun [15] 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 [24] 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) [25] 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. Los filtros demostraron ser eficientes en la retención de *Escherichia Coli*, bacteria causante de problemas gastrointestinales.

Anne Kraepiel y Klaus Keller [18] desarrollaron un modelo termodinámico de cómo varía la adsorción de metales pesados por la montmorillonita teniendo en cuenta las sustituciones isomorfas presentes y la capacidad de intercambio catiónico en el espacio interlamilar.

José Carriazo y Martha Saavedra [14] caracterizaron arcillas naturales mediante adsorción de nitrógeno a 77 K, análisis químicos e intercambio catiónico, y se emplearon en la eliminación de iones metálicos (Cu^{2+} , Al^{3+} y Fe^{3+}) en solución. Las eficiencias en la eliminación de estos contaminantes indicaron la potencialidad de dichas arcillas en procesos de descontaminación de aguas residuales.

Andrade, Covelo y Vega [26] 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 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.

1.5. Objetivo

Fabricar y caracterizar filtros de bentonita para la retención de plomo en agua de consumo doméstico.

2. Fundamento Teórico

2.1. 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. La bentonita (ver Fig. 2.1a) es el nombre mineralógico de la roca arcillosa cuyo componente más abundante es la montmorillonita, sus otros componentes generalmente son feldespatos, cuarzo, mica e illita [27]. El término bentonita fue sugerido por primera vez por Knight para nombrar así a una arcilla encontrada en Fort Benton, Wyoming (USA) [28].

La montmorillonita a su vez está clasificada como perteneciente a la familia de las esmectitas, que caracterizan a un grupo de arcillas que tienen la propiedad de expandirse al contacto con el agua. Está formada por partículas rectangulares de 2 μm de lado y 1 nm de espesor aproximadamente [28].

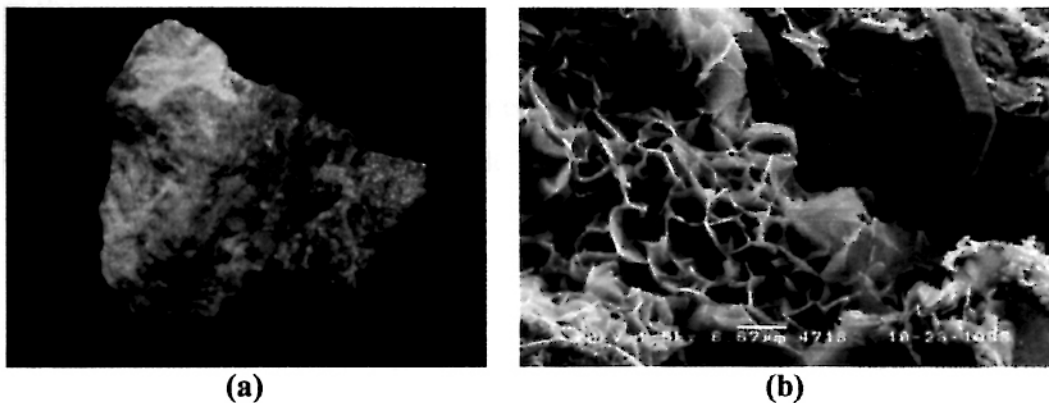


Fig. 2.1. (a) Foto de la bentonita después de ser extraída de un yacimiento (tomada por Crestmore quarries, Crestmore, Riverside Co., California, USA), (b) Imagen microscópica de la bentonita revelando la estructura laminar de la montmorillonita (Foto tomada por OMNI Laboratories, Inc).

2.1.1. Montmorillonita

Estructuralmente, la montmorillonita está formada por 2 capas tetraédricas y una octaédrica, formando una estructura tipo sandwich, tetraédrica - octaédrica - tetraédrica (ver Fig. 2.2). Por esta característica se dice que son esmectitas del tipo 2:1. La capa tetraédrica está formada por oxígenos coordinados al Si^{4+} , aunque en algunos casos se

da la sustitución de Si^{4+} por Al^{3+} . Los tetraedros unen sus bases compartiendo sus vértices ocupados por los oxígenos basales formando así anillos de simetría pseudo-hexagonal que se extienden a lo largo de toda la hoja creando una red de dos dimensiones (Fig. 2.3). 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 [29].

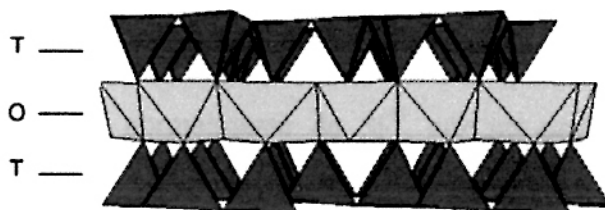


Fig. 2.2. Estructura de capas de la montmorillonita indicando las capas tetraédricas (T) y la capa octaédrica (O) [29].

La capa octaédrica está formada por octaedros unidos entre si compartiendo aristas. Cada octaedro puede ser visto como dos planos contiguos de oxígeno e hidroxilos entre los cuales se encuentran los sitios octaédricos ocupados por cationes principalmente de Al^{3+} ó Mg^{2+} . Estos cationes se coordinan con los oxígenos para formar junto al radical $(\text{OH})^-$ octaedros del tipo $\text{RO}_4(\text{OH})_2$, donde R representan al catión octaédrico [29].

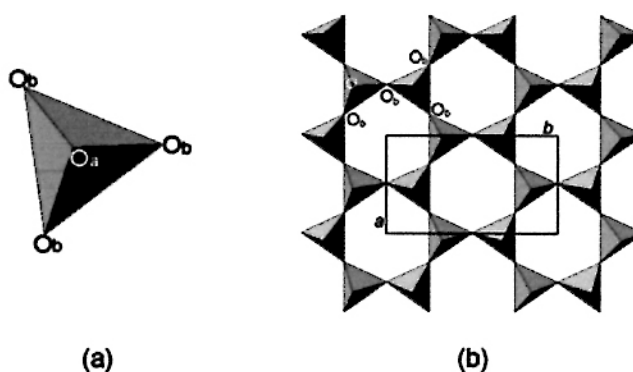


Fig. 2.3 (a) Tetraedro, O_a y O_b se refiere a los átomos de oxígeno apical y basal, respectivamente. (b) Hoja tetraédrica, a y b son los parámetro de celda unitaria [29].

La fórmula general de la montmorillonita por media celda unitaria está dada por: $(M_{x+y}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O})(\text{Al}_{2-y}^{3+}\text{Mg}_y^{2+})(\text{Si}_{4-x}^{4+}\text{Al}_x^{3+})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, pero si no consideramos las sustituciones isomórficas tetraédricas, la fórmula sería: $(M_y^+ \cdot n\text{H}_2\text{O})(\text{Al}_{2-y}^{3+}\text{Mg}_y^{2+})(\text{Si}_4^{4+})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. De esta

forma se obtiene la celda unitaria definida por los parámetros de red a y b. Cada celda unitaria contiene 8 posiciones tetraédricas y 6 octaédricas. La estructura tridimensional se forma por el empaquetamiento de laminas 2:1 en la dirección del eje z, definiendo a lo largo de este eje el parámetro c y el espaciado basal. La dimensión de la celda unitaria a lo largo del eje z es variable, dependiendo de los cationes interlaminares presentes en la estructura [29].

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

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

Ambos tipos de sustituciones generan un exceso de carga negativa en las superficies laminares. Para compensar este exceso de carga negativa, se forma un espacio interlaminar ocupado por cationes alcalinos y/o alcalinos-térreos. Los cationes más comunes son Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} .

La Sociedad Internacional de Mineralogía (IMA) establece para la montmorillonita el siguiente cuadro de características [30, 31]:

Fórmula 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: Peso Molecular = 549.07 gr

Sodio	0.84 %	Na	1.13 %	Na_2O
Calcio	0.73 %	Ca	1.02 %	CaO
Aluminio	9.83 %	Al	18.27 %	Al_2O_3
Silicio	20.46 %	Si	43.37 %	SiO_2
Hidrogeno	4.04 %	H	36.01 %	H_2O
Oxigeno	64.11 %	O		

100.00 %

100.00 % = Total de óxidos

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 g/cm^3

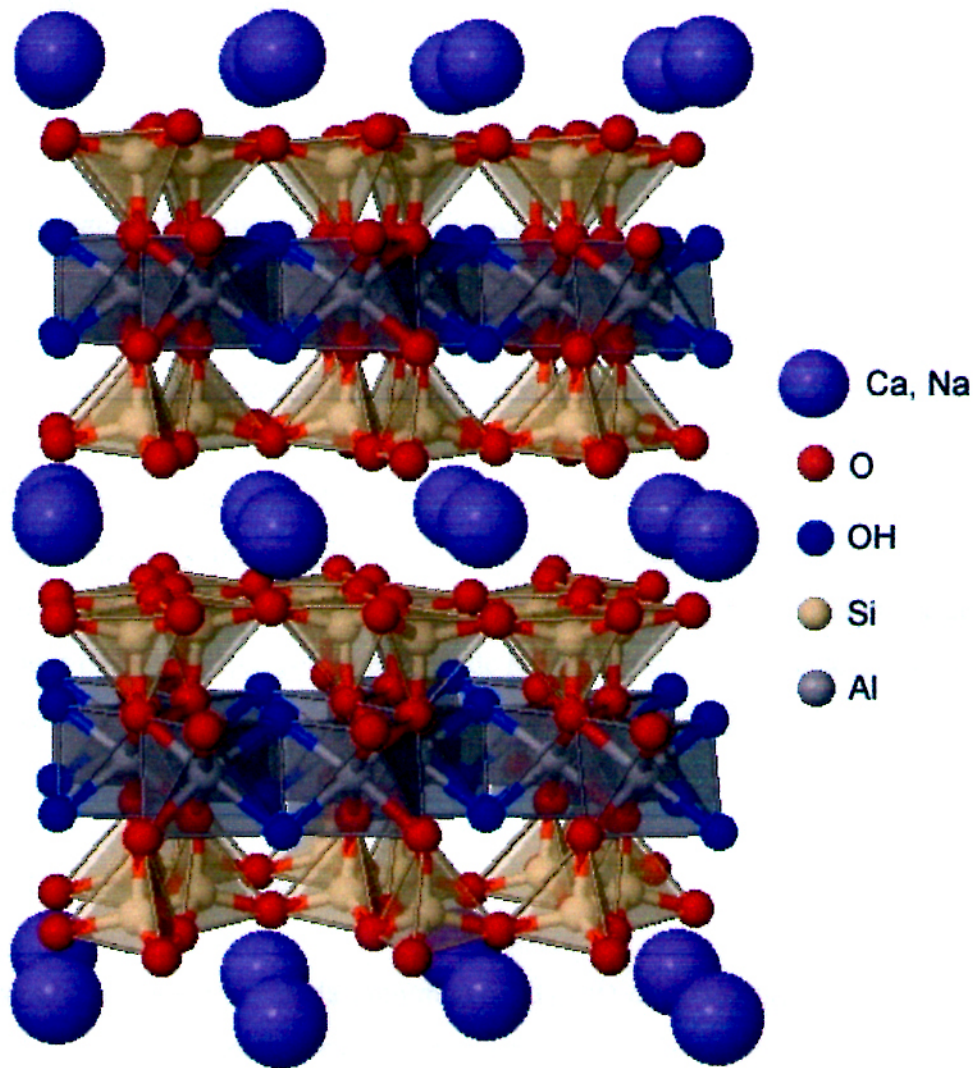


Fig. 2.4. Estructura laminar de la montmorillonita. Se observa la capa tetraédrica, octaédrica y los cationes interlaminares (átomos morados). Estos cationes mayormente pueden ser: Na^+ , Ca^{2+} . (Imagen creada con el software de Interdisciplinary Education Group, Materials Research Science and Engineering Center on Nanostructured Interfaces. University of Wisconsin System) [32].

2.1.2. Propiedades Físico-Químicas de la Montmorillonita

2.1.2.1. Superficie Específica

La superficie específica o área superficial de la arcilla incluye el área externa más el área interna de las partículas o poros que la constituyen. Se expresa en m^2/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 y 300 m²/g [33].

2.1.2.2. Capacidad de Intercambio Catiónico

Es una propiedad fundamental de la montmorillonita. 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 su estructura, por otros existentes en las soluciones acuosas presentes. Esto significa que pueden captar ciertos cationes (Na⁺, K⁺, H⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) y aniones (SO₄²⁻, Cl⁻, PO₄³⁻, NO₃⁻, 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/100 g [33].

2.1.2.3. Capacidad de Adsorción

La capacidad de adsorción de la montmorillonita está directamente relacionada con las características de su superficie específica y porosidad. Existen principalmente 3 tipos de adsorción: Intercambio Iónico, Adsorción Física y Adsorción Química [33].

La capacidad de adsorción se expresa como la masa de adsorbato retenido con respecto a la masa de adsorbente y depende, para una misma arcilla, del tipo de adsorbato [33].

2.1.2.4. Hidratación Interlaminar e Hinchamiento

Una de las propiedades más distintivas de la montmorillonita es su capacidad de hincharse considerablemente debido a la adsorción de agua que se aloja en el espacio interlaminar, produciendo un incremento de su distancia. Este fenómeno depende de la naturaleza del catión interlaminar y de la carga de la lámina.

A medida que se intercalan más moléculas de agua aumenta la repulsión electrostática, lo que contribuye a la separación de las láminas, llegando a disociar por completo una lámina de la otra [33].

2.2. Adsorción

La adsorción es un proceso de separación en la que ciertos componentes de una fase líquida se transfieren hacia la superficie de un sólido adsorbente [34]. La fase sólida se llama adsorbente y la materia que se acumula en su superficie es llamada adsorbato. Si el adsorbato es inmovilizado sobre la superficie adsorbente en una escala de tiempo muy larga, entonces el adsorbato junto con el sitio en la superficie adsorbente a la cual es destinado se llama adsorción compleja [35].

La mayor parte de los adsorbentes son materiales altamente porosos y la adsorción tiene lugar fundamentalmente en el interior del adsorbente, sobre las paredes de los poros. La separación se produce debido a que diferencias de peso molecular o de polaridad dan lugar a que algunas moléculas se adhieren más fuertemente a la superficie adsorbente que otras [34].

Aunque la adsorción haya sido utilizada como un proceso fisicoquímico durante muchos años, es solamente durante las cuatro últimas décadas que el proceso se ha convertido en una técnica muy importante de separación industrial. En la adsorción, las moléculas se distribuyen ellas mismas en dos fases, una de ellas puede ser sólida, mientras que la otra puede ser líquida o gaseosa.

La adsorción puede ser muy eficaz en la eliminación de contaminantes de una fase líquida y se puede utilizar para recuperar el componente o para quitar simplemente una sustancia nociva de un efluente industrial o también para descontaminar agua de metales pesados [36].

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. Éste 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 [36].

2.2.1. La 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 [36]:

- 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 bastantes 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.

2.2.2. Adsorción de Cationes Metálicos Pesados

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 también puede ocurrir vía los hidróxidos [37].

2.2.3. 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 [37]. 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 [37].

La complejación de la superficie es un una forma específica de adsorción. Este proceso implica la formación de enlaces directos entre los cationes metálicos y los grupos OH y átomos de O superficiales de la estructura de la montmorillonita. Estos enlaces tienen energía intermedia entre el enlace iónico y el covalente [37].

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 [35].

La Fig. 2.5 ilustra la estructura del complejo de superficie de esfera-exterior formado entre Na^+ y un sitio superficial en el plano basal del mineral de la montmorillonita [35].

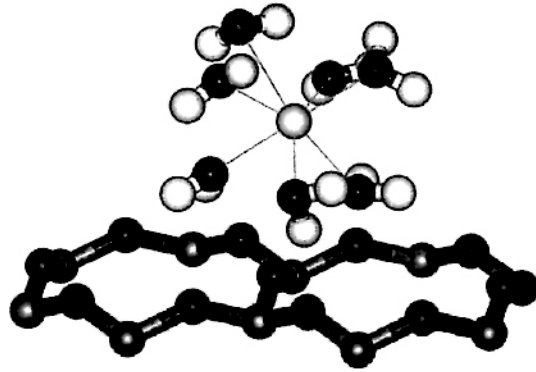


Fig. 2.5. Superficie compleja de esfera-exterior formada entre el Na^+ y un sitio cerca al siloxano tetraédrico en la montmorillonita. La capa de solvatación se compone de siete moléculas de agua coordinadas al Na^+ [35].

El catión de 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 Al^{3+} [35, 38].

Este modo de adsorción ocurre como resultado de las fuertes características de solvatación de Na^+ y el impedimento físico al contacto directo entre 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 [35, 38].

La Fig. 2.6 ilustra la estructura de un complejo de superficie de esfera-exterior formado entre 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 AlO_6^{3-} , con cada O^{2-} enlazado a un par de átomos vecinos de Al^{3+} [35].

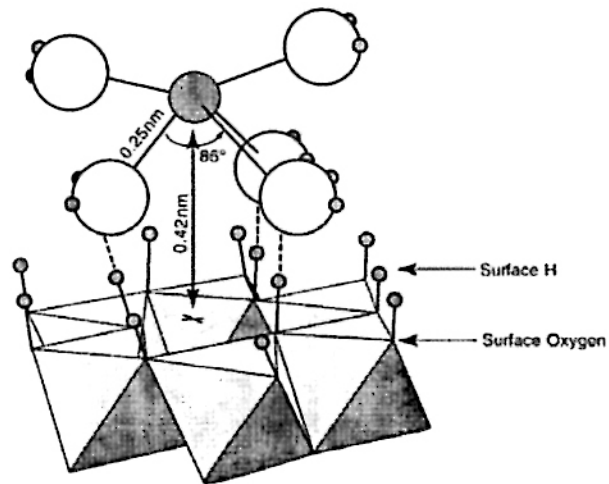


Fig. 2.6. Complejo superficial de esfera-exterior formado entre Pb^{2+} y la superficie OH en el plano (0001) dentro del corindón (mineral formado de óxido de aluminio). El complejo es estabilizado por los enlaces de hidrógeno (líneas discontinuas) entre las moléculas de agua y los grupos OH de la superficie. El catión de plomo está coordinado a 5 moléculas de agua [35].

La Fig. 2.7 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 [35, 39].

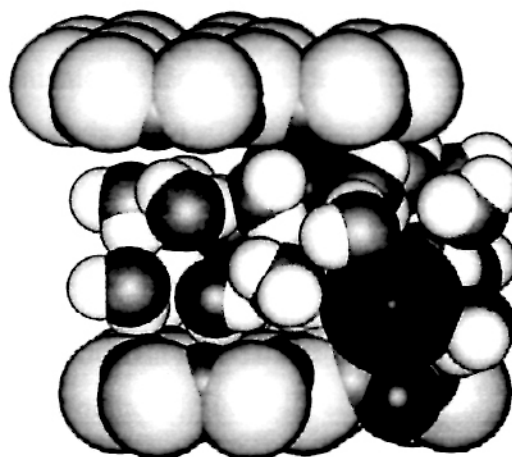


Fig. 2.7. Complejo superficial de esfera-interior formado entre K^+ y un sitio tetraédrico de carga en la montmorillonita. El catión está coordinado a ocho átomos de oxígeno, dos de ellos están en la superficie más cercana del siloxano de la capa tetraédrica [35].

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 [37]. Usando modelos para la adsorción-desorción de cobre y cadmio por montmorillonita, Undabeytia [17] 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 [37].

La preferencia de la bentonita para los iones de metales pesados que son adsorbidos por intercambio catiónico disminuye en el siguiente orden: $Cu^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Mn^{2+}$ [27]. Churchman y Gates [37] expresan que Tiller, en 1996, dedujo que las energías de enlace entre la arcilla y algunos metales pesados tienen la siguiente secuencia: $Cu^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} \approx Mn^{2+}$. 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 [37] 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 Cu^{2+} , pero el orden se invierte en concentraciones bajas [37]. Según Lagaly [27], la selectividad de la montmorillonita para cationes generalmente depende de la restricción de la expansión interlamilar, 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 [37].

Además diversos factores y variabilidad de las condiciones ambientales han llevado a contradicciones entre los resultados experimentales de los diferentes investigadores [37]. Uno de los principales argumentos que cuestiona los mecanismos propuestos es que en su mayoría se refieren a escalas macroscópicas.

2.2.4. 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 [36].

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 a C_s para obtener una isoterma de adsorción [36].

La adsorción en fase líquida es diferente respecto a la adsorción en fase gaseosa. La adsorción en fase líquida está influenciada por muchos factores tales como el pH, tipo de adsorbente, solubilidad del adsorbato en el solvente, y temperatura [40].

Una de las ecuaciones más usadas y la más adecuada para representar isotermas de adsorción para líquidos fue propuesta por Freundlich (Fig. 2.8), donde en base a varios experimentos determinó que la ecuación que mejor correlaciona la adsorción debería tener la forma,

$$C_s/m_{ads} = q = K_f C_e^{1/n}, \quad (2.1)$$

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 2.1 y se grafica la isoterma en escala logarítmica [41].

$$\text{Log } q = \text{Log } K_f + \frac{1}{n} \text{Log } C_e \quad (2.2)$$

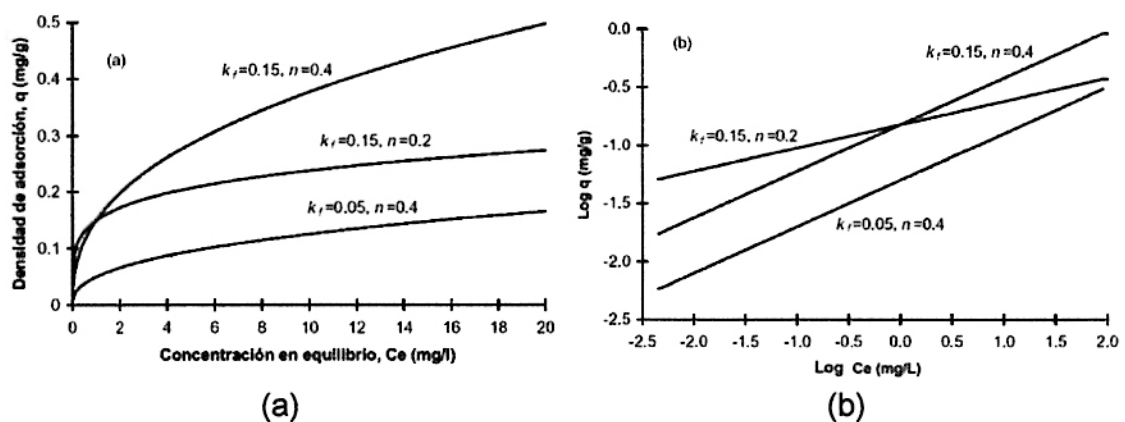


Fig. 2.8. Isotherma de adsorción de Freundlich. (a) Escala normal y (b) Escala logarítmica. La isoterma de Freundlich es la más adecuada para representar la adsorción de fase solido-liquido.

2.2.5. Filtros Compactos y Curva de Ruptura

2.2.5.1. 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 [34]. Un filtro compacto constituye un reactor de adsorción donde ocurrirá el proceso de adsorción dinámica [40].

Los adsorbentes usados normalmente para estos usos son: carbón activado, zeolita, materiales cerámicos compactos, etc. La adsorción dinámica es un problema de transferencia de masa. Aquí 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. 2.9).

El filtro tiene una superficie transversal A , una longitud de largo D , y masa adsorbente M (ver Fig. 2.9). 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 [43, 44, 45].

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 de 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 [46].

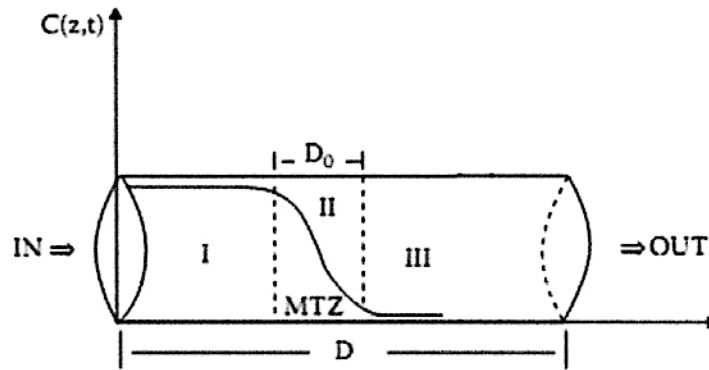


Fig. 2.9. Representación esquemática de un filtro, esta figura representa la manera en que el adsorbato se distribuye a lo largo de su longitud D durante el ciclo de adsorción. IN y OUT representan la entrada y salida del fluido en el filtro, respectivamente. I, II y III son las zonas de adsorción, D_0 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 [40].
- **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 [40].
- **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 [40].

2.2.5.2. 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. 2.10, donde: C_0 es la concentración inicial, C_b es la concentración en el punto de ruptura, V_b es el volumen de solución filtrado por el reactor hasta el tiempo de ruptura, y V_s es el volumen de solución filtrado hasta el tiempo de saturación [40, 42].

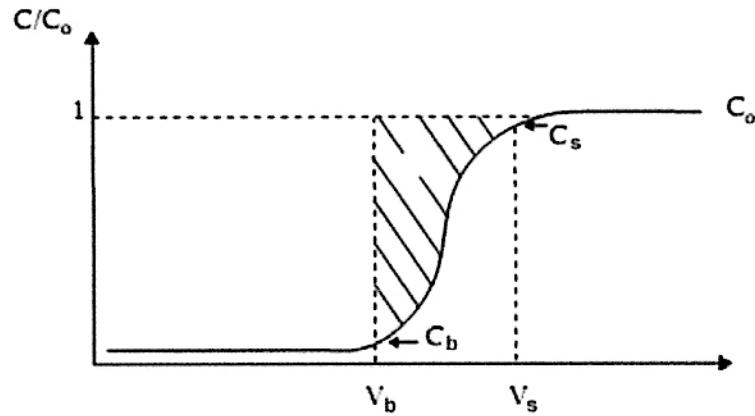


Fig. 2.10. Curva de ruptura en un proceso de adsorción. Muestra la dependencia entre la concentración del adsorbato presente en la solución filtrada, y el volumen de solución filtrada.

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 saturación se toma cuando $C/C_0 = 0,95$ [34]. 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. 2.10.

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 [34]. El volumen proporcional a la masa total de adsorbato retenido está representado por la zona sombreada $A_1 + A_2$ de la Fig. 2.11 y se calcula mediante la ecuación 2.3,

$$V_t = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dV, \quad (2.3)$$

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 2.4,

$$V_u = \int_0^{V_b} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dV, \quad (2.4)$$

donde V_u es el volumen equivalente a la capacidad del filtro hasta el punto de ruptura. El valor de V_u suele ser muy cercano al de V_b [46].

Los valores de V_t y V_u multiplicados por la concentración inicial C_0 dan la masa de adsorbato retenido hasta el punto de saturación y ruptura, respectivamente.

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

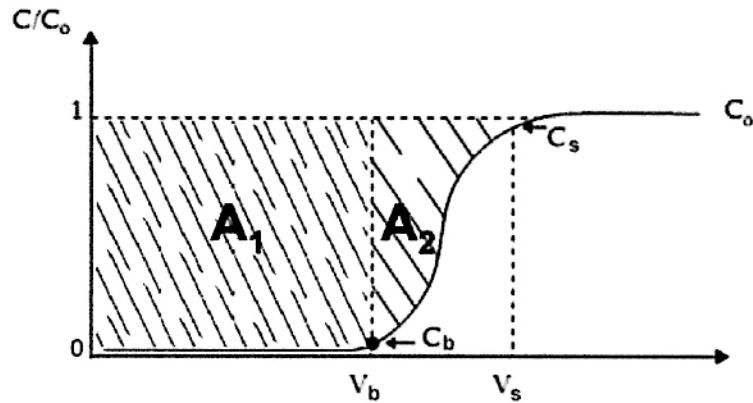


Fig. 2.11. Determinación de la masa de adsorbato retenido en el filtro a partir de la curva de ruptura. A_1 es proporcional la masa retenida hasta el punto de ruptura, y $A_1 + A_2$ es proporcional a la masa total retenida.

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 figura 2.12 nos da:

$$uA\varepsilon C - [uA\varepsilon C + d(uA\varepsilon C)] = \text{Perdidas por adsorción} \quad (2.5)$$

$$uA\varepsilon C - \left[uA\varepsilon C + \frac{\partial(uA\varepsilon C)dz}{\partial z} + \frac{\partial(uA\varepsilon C)dt}{\partial t} \right] = \text{Perdidas por adsorción} \quad (2.6)$$

Reescribiendo y reordenando la ecuación tenemos:

$$\begin{array}{rcccc}
 uA\varepsilon C & - & \left[uA\varepsilon C + \frac{\partial(uA\varepsilon C)dz}{\partial z} \right] & = & \frac{\partial(A\varepsilon C)dz}{\partial t} + \text{Perdidas} \\
 \text{Entrada} & - & \text{Salida} & = & \text{Acumulación} + \text{Perdidas por adsorción}
 \end{array}$$

donde: u = concentración del adsorbato en fase líquida, A = área transversal del adsorbente, ε = fracción de volumen vacío del adsorbente, C = concentración del adsorbato en fase líquida [36].

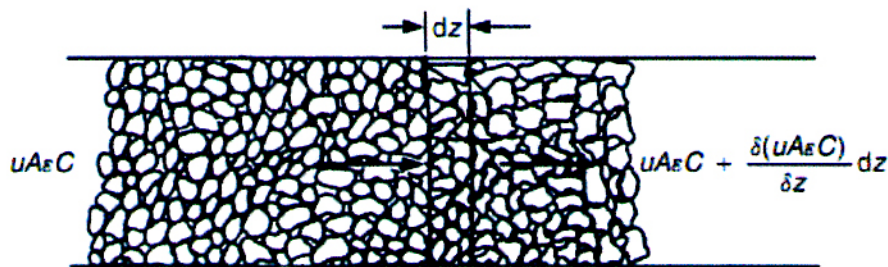


Fig. 2.12. Conservación del adsorbato en un diferencial del filtro

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

$$\text{Razón de adsorción} = \frac{\partial[(1 - \varepsilon)AC_s dz]}{\partial t}, \quad (2.7)$$

donde: C_s = concentración del adsorbato contenido en el filtro. Entonces la ecuación 2.6 se convierte en:

$$u \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{1}{m} \frac{\partial C_s}{\partial t}, \quad (2.8)$$

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 2.8 puede ser reescrita como:

$$u \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{1}{m} \frac{\partial C_s}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial t}, \quad (2.9)$$

$$u \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{1}{m} f'(C) \frac{\partial C}{\partial t} \quad (2.10)$$

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:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_z = -\left(\frac{\partial C_s}{\partial z}\right)_t \left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)_c \quad (2.11)$$

De las ecuaciones 2.10 y 2.11, tenemos:

$$\left(u - \left[1 + \frac{1}{m} f'(C)\right] \frac{\partial z}{\partial t}\right) \frac{\partial C}{\partial z} = 0, \quad (2.12)$$

entonces:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)_c = \frac{u}{1 + \frac{1}{m} f'(C)} \quad (2.13)$$

La ecuación 2.13 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 2.13 puede ser integrada manteniendo constante C , la cual nos da:

$$\frac{ut}{1 + \frac{1}{m} f'(C)} = z - z_0, \quad (2.14)$$

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 [36].

2.3. 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, y 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 [34].

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 forma continua o intermitente.

2.3.1. Porosidad

La porosidad es una medida de los espacios vacíos en un material adsorbente, está definida con la fracción del volumen de 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:

$$\varepsilon = \frac{V_0}{V_T}, \quad (2.15)$$

donde: ε = porosidad volumétrica, V_0 = volumen vacío del adsorbente, y V_T = volumen total del adsorbente.

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

$$\varepsilon_m = \frac{m_s - m_0}{m_0}, \quad (2.16)$$

donde: ε_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 2.16 y 2.17 se puede determinar una forma más fácil de medir la porosidad volumétrica,

$$\varepsilon = \frac{V_0}{V_T} = \frac{\rho_m}{\rho_m + \frac{\rho_f}{\varepsilon_m}}, \quad (2.17)$$

donde: ρ_m = densidad verdadera del adsorbente seco, y ρ_f = densidad del fluido (agua)

La distribución de poros dentro un adsorbente compacto son de diferentes formas. Cada poro, en forma individual, puede variar mucho en tamaño y forma dentro de un 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. 2.13) [47].

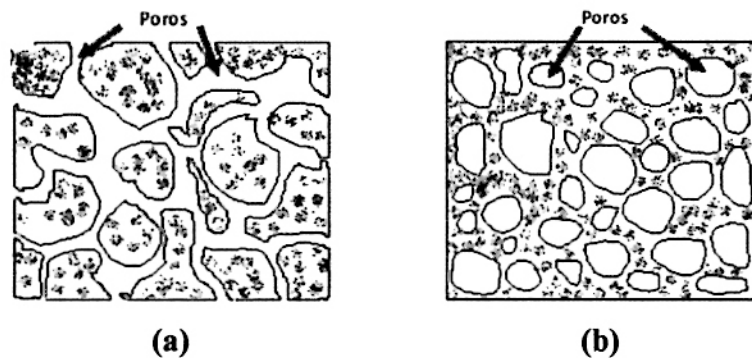


Fig. 2.13. Estructura de (a) Un poro abierto, (b) Un poro cerrado

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 adoptada por la IUPAC. Esta clasificación se muestra en la tabla 2.1 [47].

Tabla 2.1. 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 ultra-microporos y súper-microporos. También cabe recalcar 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 poros sub-atómicos en forma de planos de corte, dislocaciones y defectos.

2.3.2. Ley de Darcy

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 de 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 [48].

$$Q = \frac{kA\Delta P}{\mu L} \quad \text{ó} \quad \frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu}{k} \cdot \frac{Q}{A}, \quad (2.18)$$

donde Q es el caudal, k es la permeabilidad del medio poroso, A es el área transversal del medio poroso, μ es la viscosidad del fluido, ΔP 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 del fluido 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,

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu}{k_D} v + \frac{\rho}{k_N} v^2, \quad (2.19)$$

donde ΔP es la caída de presión, L es la longitud del filtro, ρ y μ son la densidad y viscosidad del fluido, respectivamente, y v es la razón de flujo volumétrico por unidad de área transversal del filtro, $v = Q/A$, también llamada “velocidad superficial”. Los parámetros k_D y k_N son conocidos como las constantes Darcyana y no Darcyana, respectivamente [49].

La ecuación generalizada de Darcy ó ecuación de Forchheimer (2.16) puede ser levemente modificada para poder graficar los puntos de caudal obtenidos, entonces dicha ecuación puede escribirse como:

$$\frac{1}{L} = \frac{\mu}{\Delta P k_D A} Q + \frac{\rho}{\Delta P k_N A} Q^2, \quad (2.20)$$

$$\frac{1}{L} = \frac{\mu'}{k_D} Q + \frac{\rho'}{k_N} Q^2, \quad (2.21)$$

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

3. Técnicas Experimentales

3.1. Caracterización de la Arcilla

3.1.1. Difracción de Rayos X

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, λ , que la radiación incidente (es la que origina el fenómeno de la 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.

Un rayo difractado puede definirse como un rayo compuesto de un gran número de rayos dispersados que se refuerzan mutuamente. La difracción es, por tanto, esencialmente un fenómeno de dispersión. Los átomos dispersan la radiación incidente en todas direcciones, y en algunas direcciones los rayos dispersados estarán completamente en fase y por tanto se refuerzan mutuamente para formar rayos difractados [50].

Los materiales cristalinos constan de una estructura periódica de átomos o iones distribuidos uniformemente a lo largo de todo el espacio. La estructura cristalina consta de muchos planos de red equidistantes, estos planos se nombran con los índices de Miller (h, k, l) que son números enteros, positivos, negativos o ceros. La distancia entre los planos se conoce con el término d_{hkl} (Fig. 3.1). La relación entre el espaciado d_{hkl} y los índices de Miller puede determinarse geoméricamente y depende del sistema cristalino.

Los rayos dispersados estarán completamente en fase si esa diferencia de fase es igual a un número entero n de longitudes de onda, como lo indica la ecuación 3.1,

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta, \quad (3.1)$$

donde: λ es la longitud de onda de la radiación, d_{hkl} la distancia entre los planos de red, θ es el ángulo de incidencia entre el rayo y los planos de red del cristal y n es conocido como el orden de difracción.

Esta relación se conoce como la ley de Bragg y establece la condición necesaria pero no suficiente que debe cumplirse para que ocurra la difracción en cristales, n mayormente toma el valor de uno.

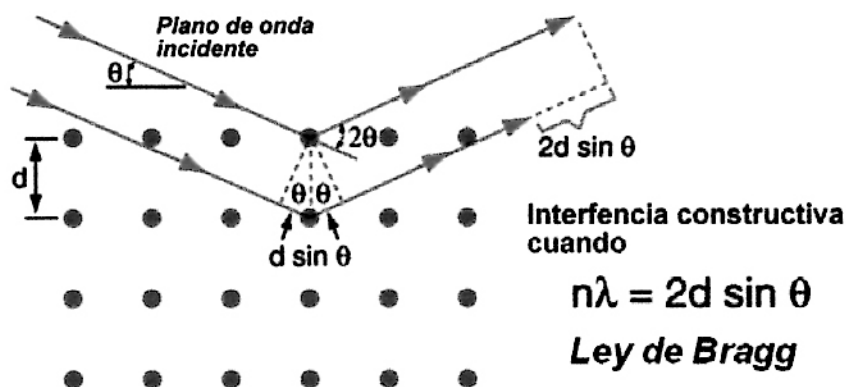


Fig. 3.1. Difracción de rayos X producida por una red cristalina

Como λ y θ son parámetros conocidos, entonces obtener d_{hkl} es inmediato. Cada compuesto cristalino posee un conjunto de espacios característicos correspondientes a determinadas distancias interplanares, su conocimiento permite distinguir diferentes compuestos entre ellos debido a que no existen dos compuestos o sustancias cristalinas que tengan los espacios iguales y sean diferentes [50].

El método utilizado para determinar los difractogramas de la arcilla fue el “método del polvo”, consiste en una muestra de muchas partículas diminutas y orientadas al azar que se expone a una radiación de R-X monocromática. El esquema del difractómetro utilizado para determinar este análisis se muestra en la Fig. 3.2. Una muestra S se coloca de modo que gire alrededor de un eje O. En el punto T se genera un haz monocromático de R-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 2θ , el cual se determina con una escala graduada. La muestra y el contador están acoplados de modo que una rotación θ de la muestra representa un giro de 2θ del contador. La utilización de un filtro asegura un haz monocromático. El ángulo 2θ es el llamado ángulo de difracción y es determinado experimentalmente [51].

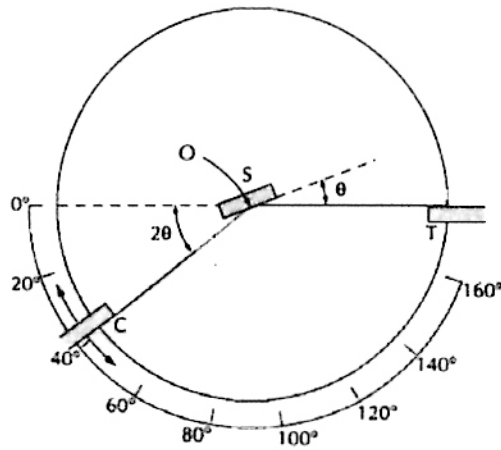


Fig. 3.2. Esquema de un difractómetro de rayos X, donde: T = fuente, C = detector y O = eje de giro.

3.1.2. 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 [52]. 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, proveyendo información útil sobre las temperaturas, la 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, $\Delta T = T_s - T_r$, es registrada y graficada versus T_r , el resultado es mostrado en la Fig. 3.3.

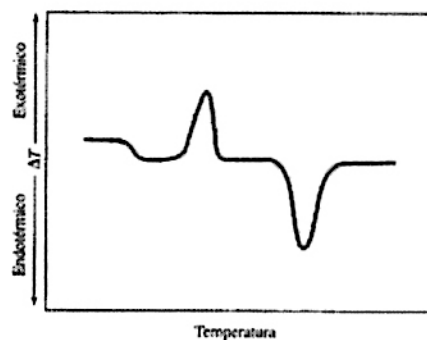


Fig. 3.3. Diagrama típico ATD de un proceso endotérmico y exotérmico [53].

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 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 [53].

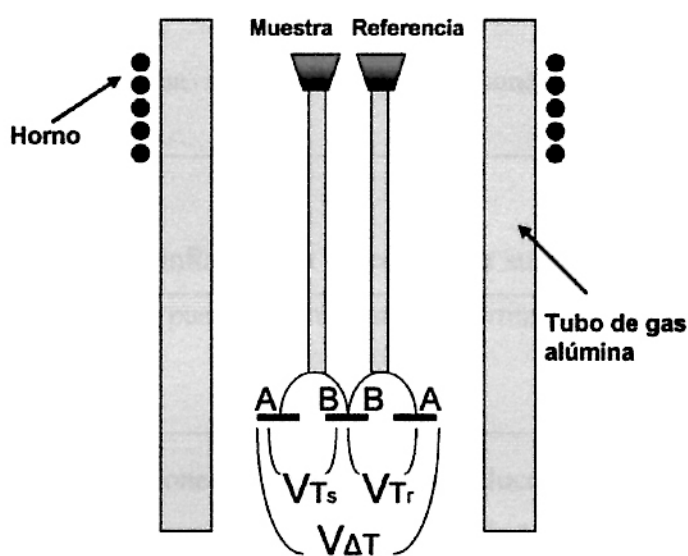


Fig. 3.4. Diagrama esquemático de un analizador térmico diferencial.

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 (ΔT) versus tiempo, o temperatura (si la temperatura es proporcional al tiempo) [53]. La Fig. 3.5 muestra un ejemplo donde ocurren transformaciones endotérmicas y exotérmicas, el diagrama ATD pertenece a la montmorillonita.

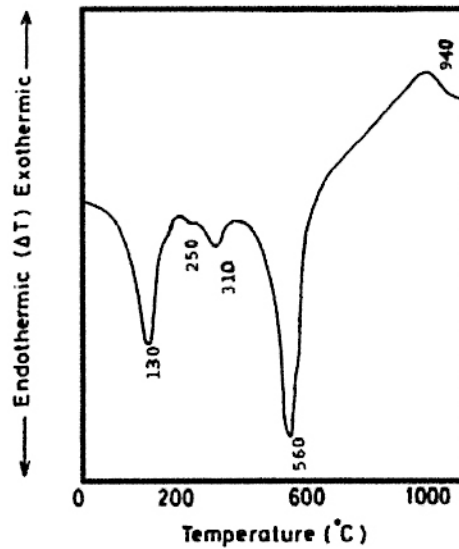


Fig. 3.5. Diagrama típico de un ATD, la figura corresponde a la descomposición de la montmorillonita [52].

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 interlamilar) ocurrientes 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 [54]. De esta forma el ATD se puede usar para identificar y estimar varios tipos de arcillas y minerales. Estos minerales pueden ser distinguidos determinando la temperatura en la cual los picos endotérmicos y exotérmicos ocurren [52].

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 [52].

3.2. 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 produce 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 [55].

Debido a la gran profundidad de foco del SEM, el cual está en el orden de 10 μm , una superficie porosa e irregular como la del filtro permanecerá enteramente en el foco a altas ampliaciones [56]. El principio de un 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.

3.3. Ensayo de Resistencia a la Flexión

Los materiales cerámicos son relativamente frágiles, muchas de las medidas hechas fácilmente en metales tienen poco significado en el campo de los cerámicos, aunque algunas pruebas mecánicas se pueden hacer en fibras de vidrio, es difícil hacer dichas pruebas significativas en especímenes de cerámico policristalino [57].

En los materiales de poca o baja ductilidad (grado de deformación que puede soportar un material sin romperse) y muy frágiles como los cerámicos, la falla ocurre a la carga máxima, donde la resistencia a la tensión y la resistencia a la flexión (ruptura) son las mismas [58].

En muchos materiales frágiles como los cerámicos no se pueden efectuar con facilidad el ensayo de tensión o tracción debido a los defectos de superficie, y porque es difícil preparar y ensayar probetas de tensión con la geometría requerida [51]. A menudo, con sólo colocar un material frágil en la máquina de tensión éste se rompe. Para este tipo de

materiales se pueden probar el ensayo de flexión (Fig. 3.6). Al aplicar la carga en tres puntos causando flexión actúa una fuerza que provoca tensión sobre la superficie, opuesta al punto medio de la probeta o muestra de ensayo. La resistencia a la flexión, o módulo de ruptura describe la resistencia del material.

$$\text{Resistencia a la flexión} = \frac{3FL}{2wh^2}, \quad (3.2)$$

donde F es la carga a la fractura, L la distancia entre los puntos de apoyo, w es el ancho de la probeta, y h es su altura.

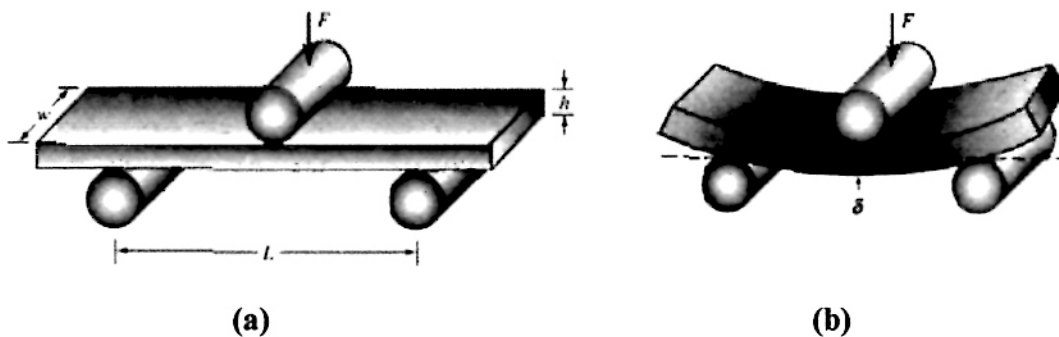


Fig. 3.6. (a) Ensayo de flexión utilizado para medir la resistencia de materiales frágiles y (b) deflexión δ obtenida durante la flexión.

3.4. Fabricación del Filtro

Para la fabricación del filtro, primeramente se hicieron pruebas de compactación con una prensa hidráulica (Fig. 3.9) 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 necesaria para obtener un disco compacto de arcilla con las siguientes características:

Masa : 12.885 g
 Radio : 1.92 cm
 Espesor : 6mm (ideal)
 Área : 11.5812 cm²

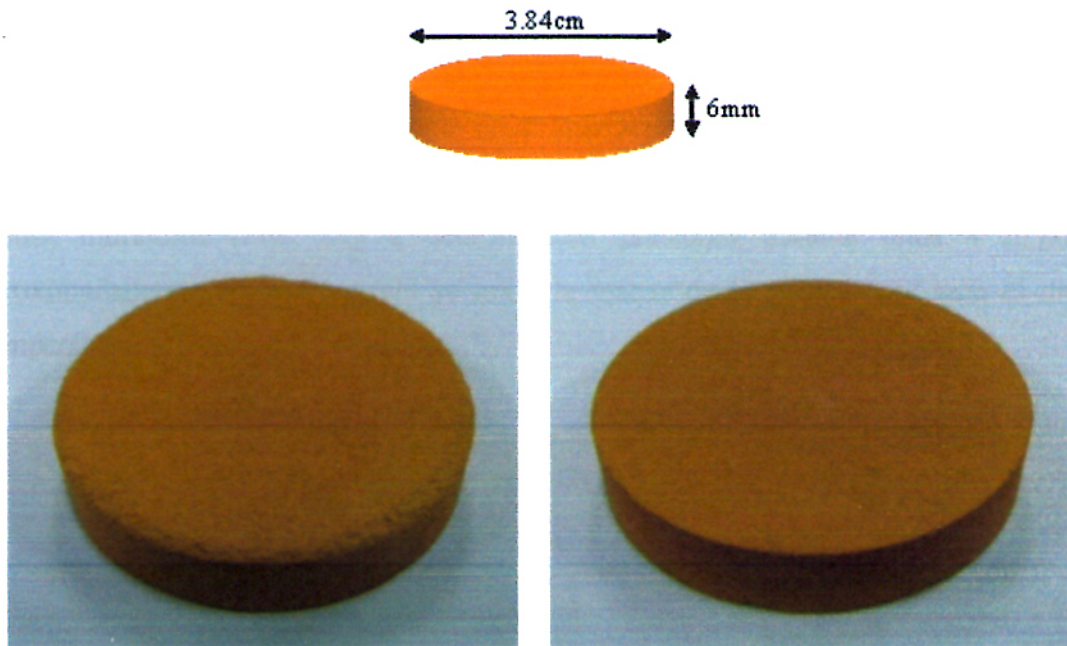


Fig. 3.7. Figura esquemática del filtro (arriba). Fotografías de dos filtros de diferente porosidad (abajo).

3.4.1. Mezcla Arcilla-Aserrín

En un primer paso se utilizó arcilla pura para la fabricación de los filtros, pero se obtenían filtros de muy baja porosidad. Nuestro siguiente paso era poder controlar la porosidad, para ello se adicionaron partículas muy finas de aserrín a la arcilla en polvo para luego ser mezcladas hasta obtener un polvo uniforme y casi homogéneo.

El aserrín debe estar previamente tamizado para asegurarnos así partículas del orden de los micrones. El proceso de tamizado consiste en cernir el aserrín por un tamiz de malla muy fina, este tamiz solo deja pasar partículas menores a $150\ \mu\text{m}$.

La proporción r de aserrín utilizada se mide como el porcentaje en masa de aserrín respecto a la masa total del filtro, en otras palabras: $r = \text{masa aserrín} / (\text{masa aserrín} + \text{masa arcilla}) * 100\%$. De esta manera podemos controlar la porosidad del filtro, siendo la cantidad de aserrín presente en la arcilla directamente proporcional a la porosidad.

3.4.2. Compresión

La mezcla obtenida según se explicó, en el apartado anterior, es colocada en la matriz diseñada especialmente para la fabricación de los filtros (Fig. 3.8) y compactada en una prensa hidráulica (Fig. 3.9) a determinadas presiones durante unos 4 minutos aproximadamente. Posteriormente se retira la matriz de la prensa y se saca el disco compactado.



Fig. 3.8. Matriz de acero, diseñada especialmente para la fabricación de los filtros.



Fig. 3.9. Prensa hidráulica, genera hasta 10 toneladas de fuerza.

3.4.3. 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, el aserrín presente en la arcilla se combustiona y desaparece dejando poros aleatorios que antes eran ocupados por las partículas del aserrín. Es de esta forma que se tiene un mayor control sobre la porosidad de los filtros.

La calcinación es llevada a cabo en una mufla (Fig. 3.10). El proceso es mostrado en la tabla 3.1 y en la Fig. 3.11. La curva de T vs. t consta de 4 pendientes o rampas de temperatura.

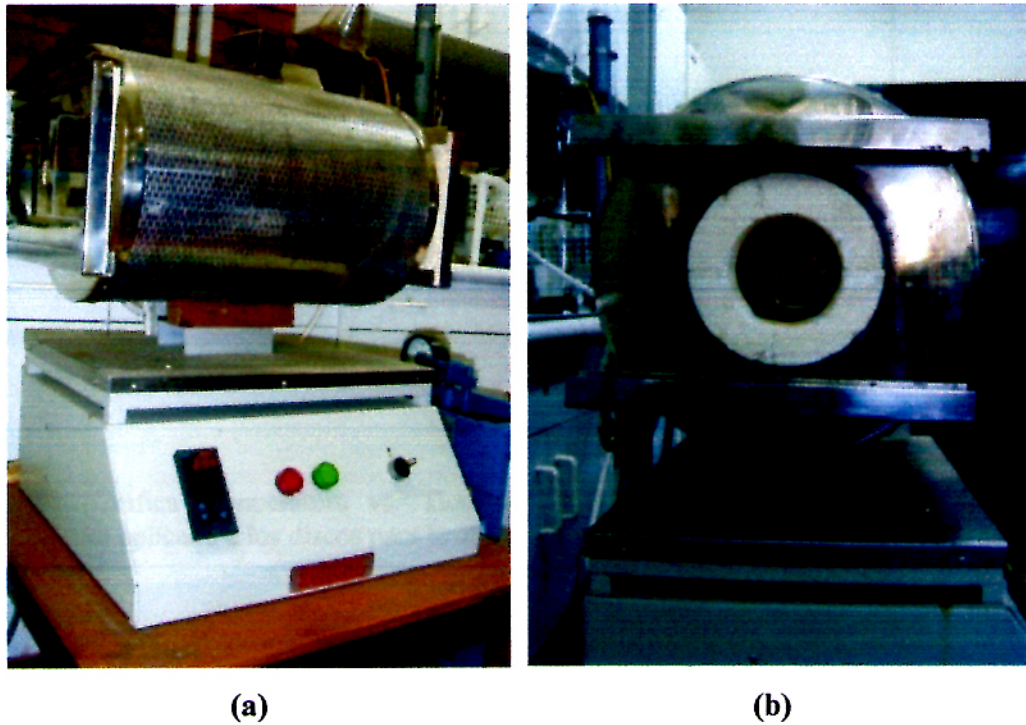


Fig. 3.10. Mufla. (a) Vista frontal y (b) Vista de perfil.

Tabla 3.1. Parámetros de la curva de calcinación

#	m ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	T_o ($^{\circ}\text{C}$)	T_f ($^{\circ}\text{C}$)	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_o = temperatura inicial y T_f = temperatura final. Se asume que la temperatura inicial es de 27°C , que es la temperatura del ambiente.

El tiempo total que el disco estuvo dentro de la mufla fue de 723 min (12 h y 03 min).

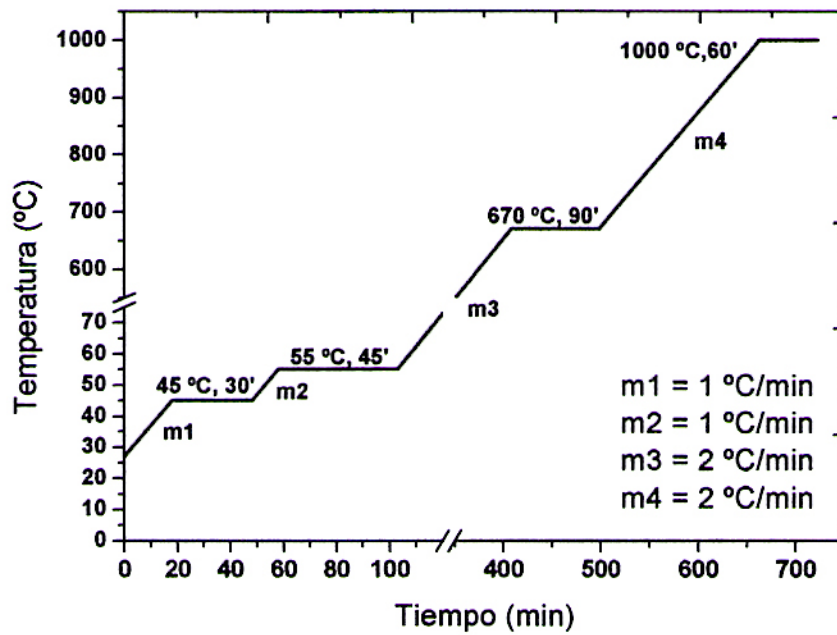


Fig. 3.11. Gráfica Temperatura vs. Tiempo. Esta gráfica muestra el perfil térmico de calentamiento aplicado a los discos para la obtención de los filtros.

3.5. Medición del Caudal

La medida del caudal que permite un filtro es una de las pruebas más importantes en el proceso de fabricación de los filtros, para ello se implementó un sistema que permitió medir el caudal de cada filtro a una presión de fluido constante.

El sistema es mostrado en la Fig. 3.12. Consiste en un tubo vertical que contiene la solución y que ejerce una presión hidrostática sobre el filtro, dada por la altura H. Si el nivel H desciende, el tubo de nivel introduce aire al matraz, y la solución dentro del matraz surge al tubo vertical. Cuando la boca del tubo de nivel se vuelve a tapar por el nivel de líquido, el flujo desde el matraz se detiene. De esta manera el sistema mantiene automáticamente una altura constante a pesar que la solución desciende por el filtro.

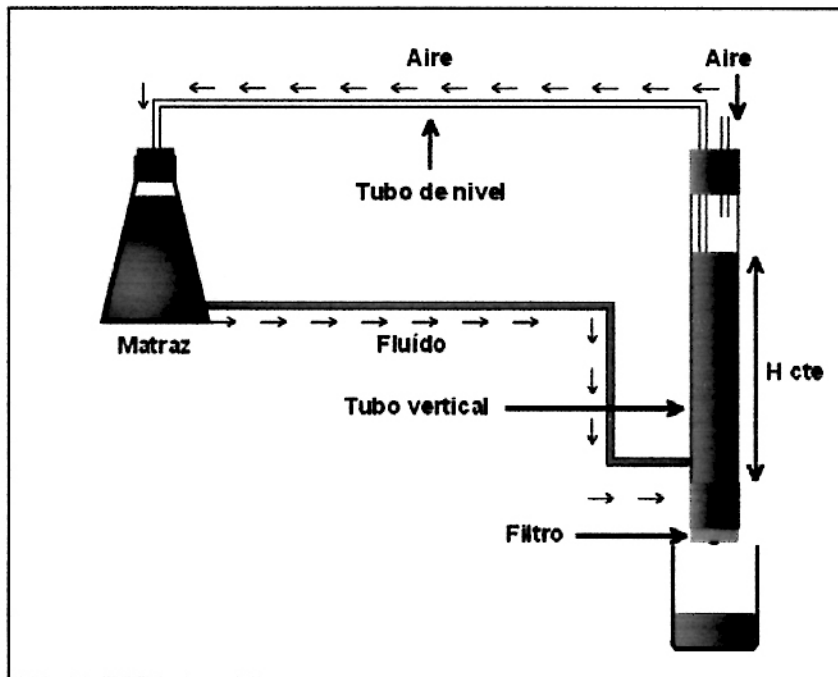


Fig. 3.12. Sistema de filtrado, este equipo es capaz de mantener una presión hidrostática constante (la columna de fluido constante).

3.6. Determinación de la Adsorción de Metales 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 aguas, análisis de 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 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 e iones del 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 nítrico - acetileno.

La Fig. 3.13 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.

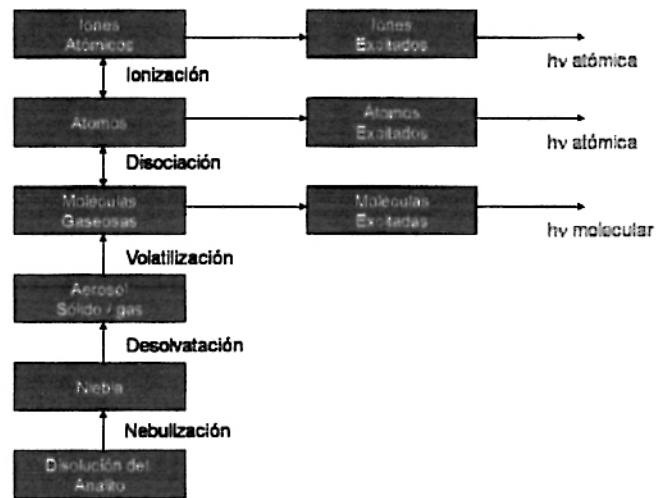


Fig. 3.13. Proceso de atomización del analito en AA con llama.

El esquema de instrumentación de un equipo de AA de llama es mostrado en la Fig. 3.14. 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.

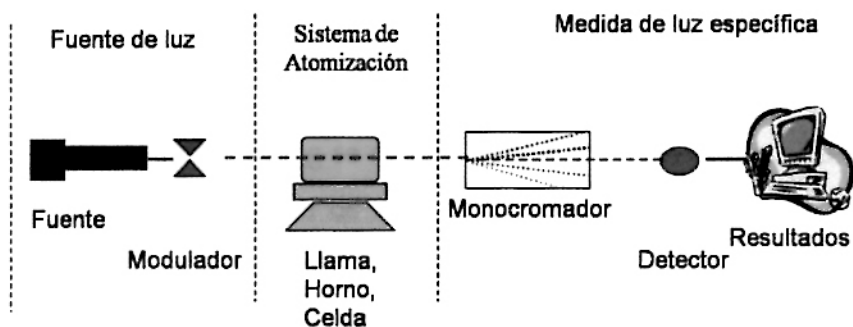


Fig. 3.14. Esquema de instrumentación dentro de un equipo de AA.

4. Resultados Experimentales

4.1. Difracción de Rayos X

La técnica de difracción de rayos X (DRX) ayudó a determinar los distintos minerales presentes en la arcilla. La Fig. 4.1 muestra los picos de estos principales minerales. Se determinó que estos picos pertenecen a la arcilla esmectita del tipo montmorillonita, observando su primer pico característico cerca de los 6.85° .

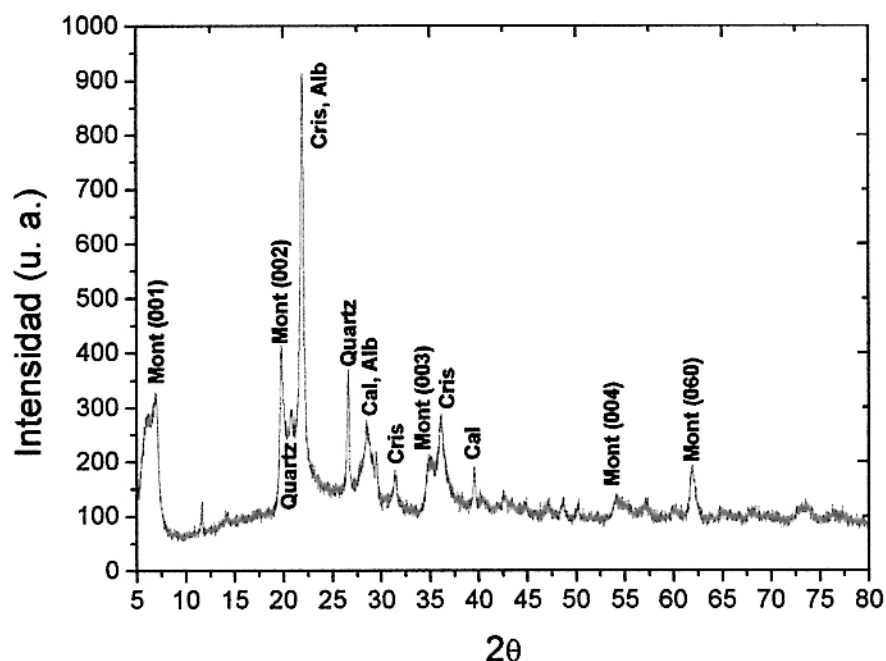


Fig. 4.1. Difracción de rayos x (DRX) de la bentonita.

Con la ayuda de la ley de Bragg se determinó que la distancia interplanar d_{001} para el plano basal (001) tiene un valor de 15 \AA , esta distancia es la que se conoce como la “distancia interlaminar”. Se observaron otros picos característicos de montmorillonita cerca a los 19.77° correspondiente al plano (002), y por ultimo en 61.91° cuya distancia interplanar d_{060} es de 1.5 \AA correspondiente al plano (060).

También se identificaron impurezas de otros minerales tales como: cuarzo, cristobalita y albita.

4.2. Cambios Estructurales Inducidos Térmicamente

La Fig. 4.2 muestra el cambio de estructura y composición que sufre la bentonita debido al proceso de calcinación. La línea negra representa la bentonita inicial (sin calcinar) y la línea roja, la bentonita calcinada a 1000 °C. Se observó que la estructura de la montmorillonita (Mont), es decir los picos de: 6.85, 19.77 y 61.91° desaparecen por completo dando origen a la formación de nuevas fases.

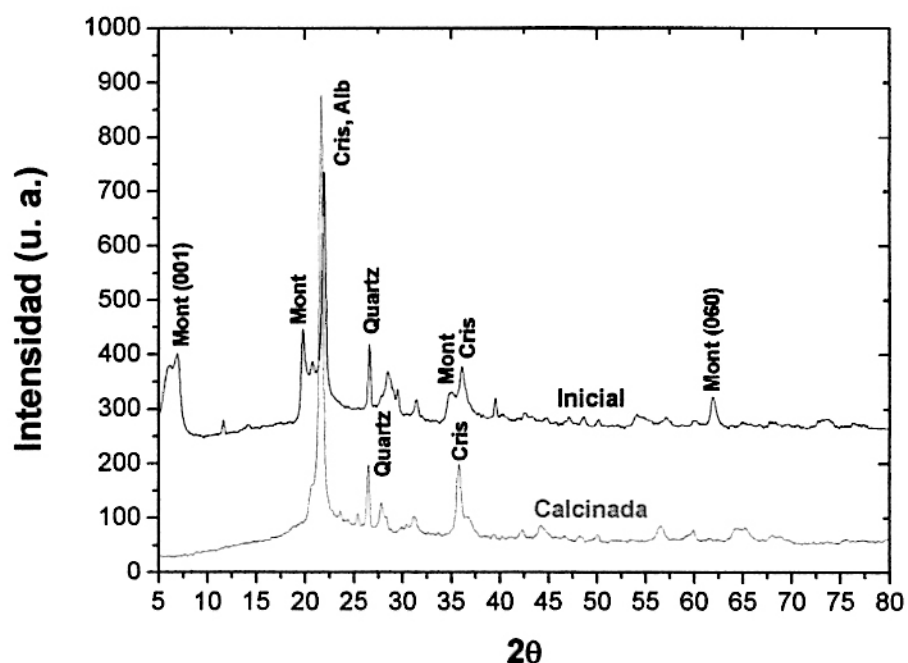


Fig. 4.2. Difracción de la bentonita sin calcinar y calcinada a 1000 °C. Se observa pérdidas de intensidad en los picos (001) y (060).

Los picos que se mantienen y se intensifican son los picos de cristobalita (Cris) y albita (Alb) como se puede apreciar para el ángulo 21.97°. La intensificación de este pico se entiende como una mayor cristalización del óxido de silicio.

La Fig. 4.3 muestra la variación de intensidad del pico característico de la montmorillonita a medida que es calentada a diferentes temperaturas.

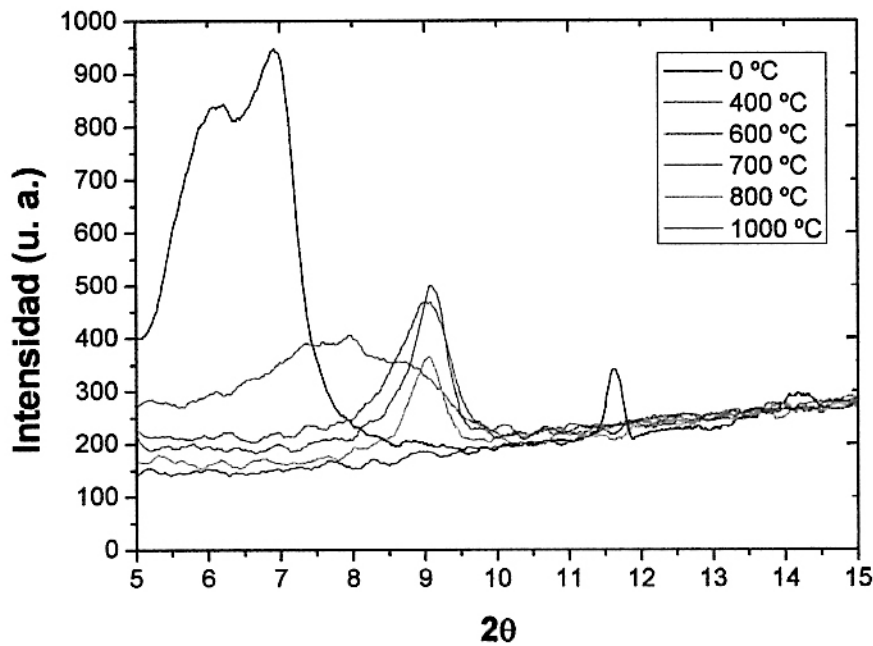


Fig. 4.3. Difracción de la bentonita a diferentes temperaturas en el rango de 5° a 15° del ángulo de difracción.

La línea negra pertenece a la arcilla inicial, es decir sin calentar, donde se observa el pico característico en 6.85°. La línea roja pertenece a la arcilla calentada a 400 °C, donde se aprecia un corrimiento del pico hacia la derecha, esto se debe a que al calentar la arcilla se está eliminando el agua presente en el espacio interlaminar y entonces disminuye su distancia. Por la ley de Bragg, se tiene que la distancia es inversamente proporcional al ángulo de difracción, entonces si la distancia disminuye, el ángulo de difracción aumenta. Cuando la arcilla es calentada a 600 °C también se observa un corrimiento mínimo del pico, pero es a partir de esta temperatura hasta los 800 °C que el corrimiento cesa, dando a entender que toda el agua interlaminar ha sido eliminada a temperaturas menores a los 600 °C.

La Fig. 4.4 muestra la curva del análisis térmico gravimétrico de la bentonita, esta gráfica muestra la variación del peso de la muestra de bentonita a medida que aumenta su temperatura. Se observa dos zonas pronunciadas de pérdidas de masa, la primera entre 90 y 156 °C que corresponde a la pérdida de agua interlamilar y agua de la superficie externa de la montmorillonita. Esto ocurre aproximadamente hasta los 313 °C.

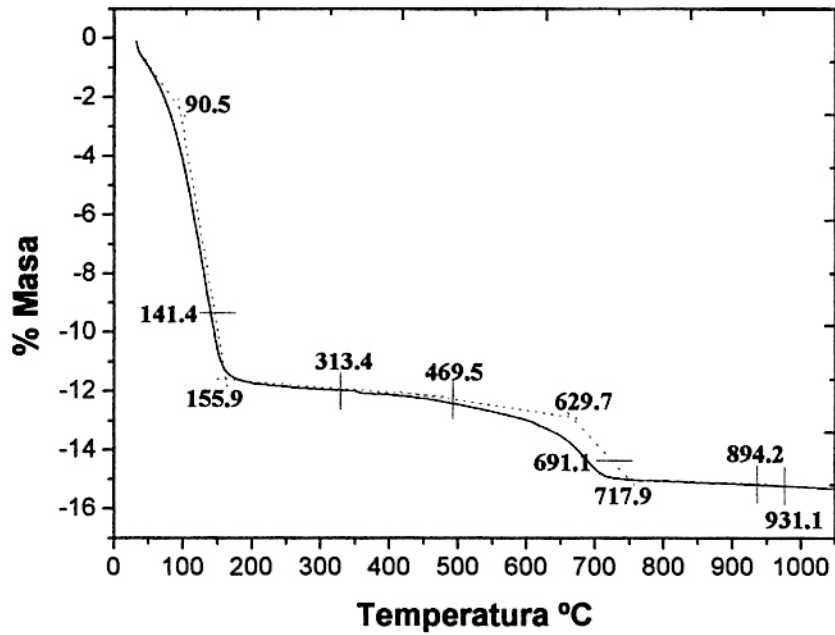


Fig. 4.4. Análisis térmico gravimétrico de la bentonita [7].

La Fig. 4.5 muestra el análisis térmico diferencial (ATD) de la bentonita. Entre 92 y 156 °C aparece un pico endotérmico (valor máximo en 141 °C) correspondiente a la pérdida de agua entre las láminas (espacio interlamilar) y el agua coordinada a los cationes interlaminares.

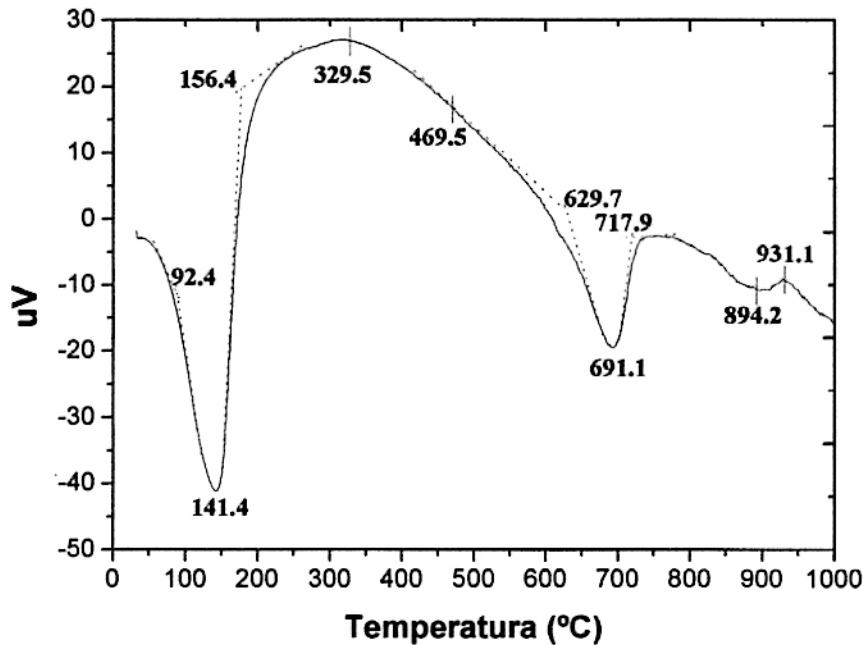


Fig. 4.5. Análisis térmico diferencial de la bentonita [7].

4.3. Tamaño y Forma de los Poros

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 discos con diferentes proporciones de aserrín, $r = 0, 10, 20$ y 30% , se fracturaron para observar la distribución de poros en sus partes internas. Algunas microfotografías representativas se muestran en la Fig. 4.6. Se han trazado (en color verde) los contornos de los poros en cada muestra.

Se puede apreciar un aumento del tamaño de poro con el aumento de la fracción de aserrín. En el Capítulo 5, se cuantificará la fracción del área de los poros en función de la cantidad de aserrín.

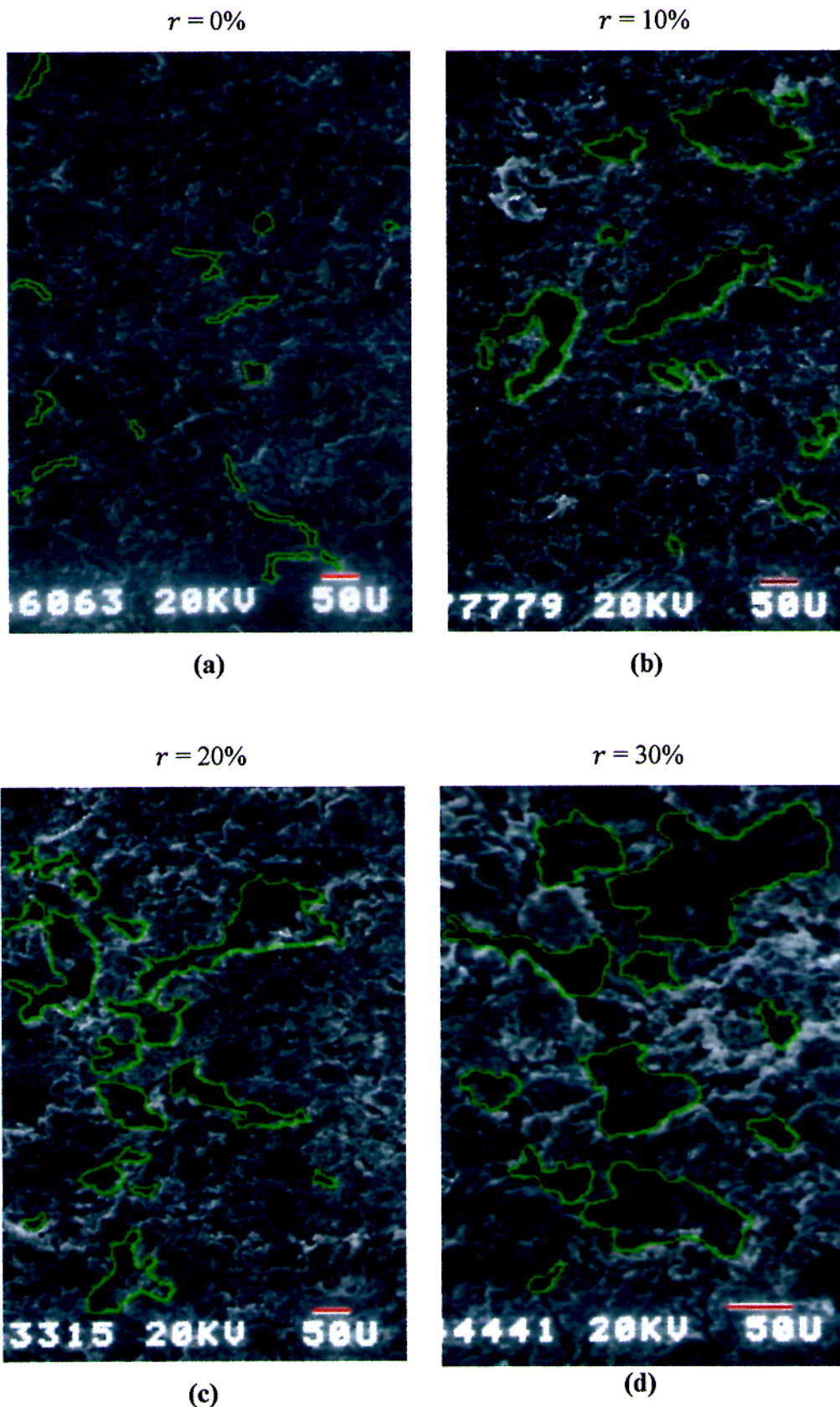


Fig. 4.6. Imágenes de la forma y tamaño de los poros de filtros de: (a) $r = 0\%$, (b) $r = 10\%$, (c) $r = 20\%$ y (d) $r = 30\%$ de porosidad; obtenidas con un SEM.

4.4. Resistencia a la Flexión

La Fig. 4.7 representa el esfuerzo necesario que se necesita para romper el filtro (esfuerzo a la ruptura) según su respectiva porosidad. En particular, dos de las propiedades que debería tener un buen adsorbente son: alta porosidad y alta resistencia mecánica.

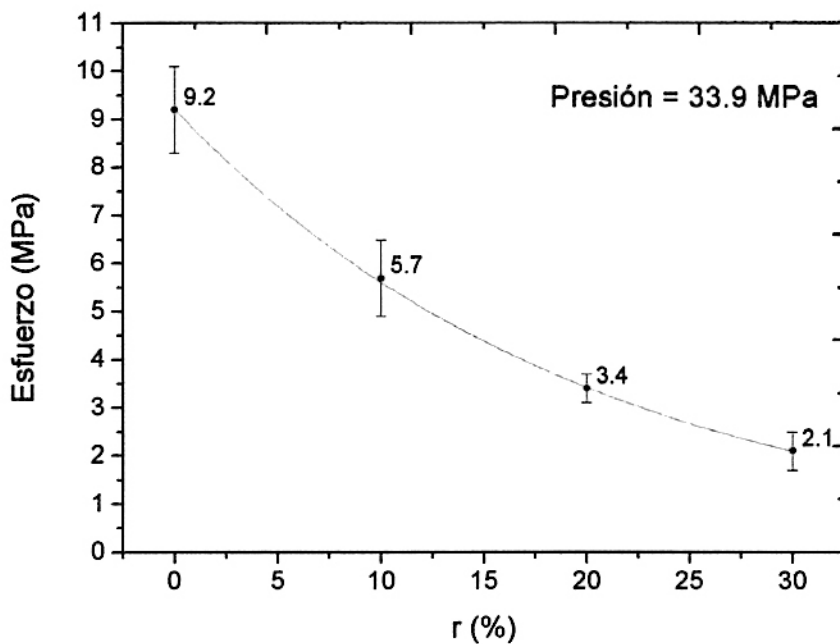


Fig. 4.7. Esfuerzo a la flexión vs porosidad r , para filtros de 33.9 MPa de presión de compactación.

La Fig. 4.8 muestra el esfuerzo de flexión en función de la presión de compactación para una fracción de porosidad de 20%.

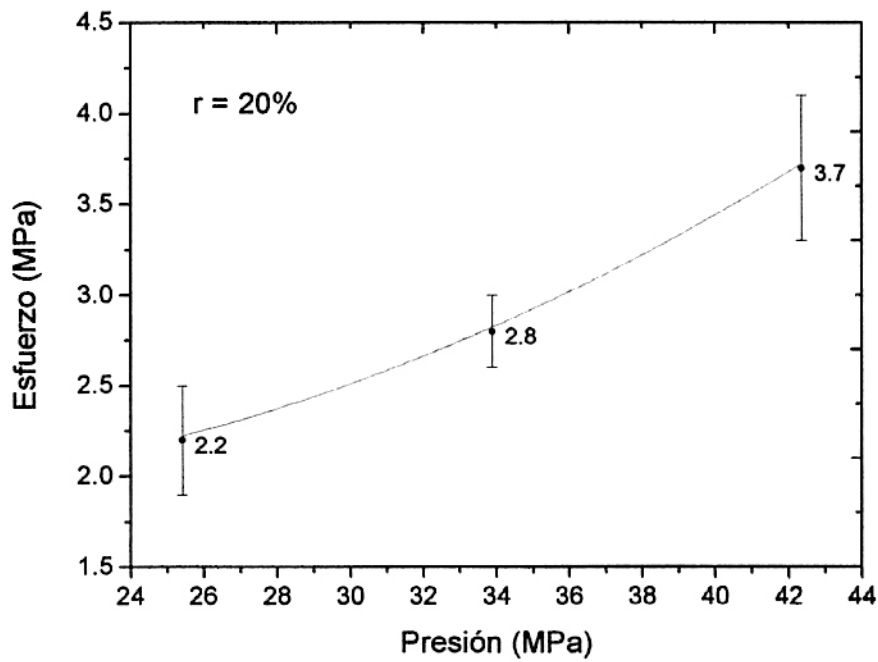


Fig. 4.8. Esfuerzo vs presión de compactación para filtros de porosidad $r = 20\%$

4.5. Curvas de Caudal

4.5.1. Caudal en Función de la Porosidad

La Fig. 4.9 muestra la variación del caudal respecto a la proporción r de aserrín. Esta gráfica es obtenida con datos de caudal de filtros fabricados a diferentes presiones de compactación y a diferentes proporciones r de aserrín.

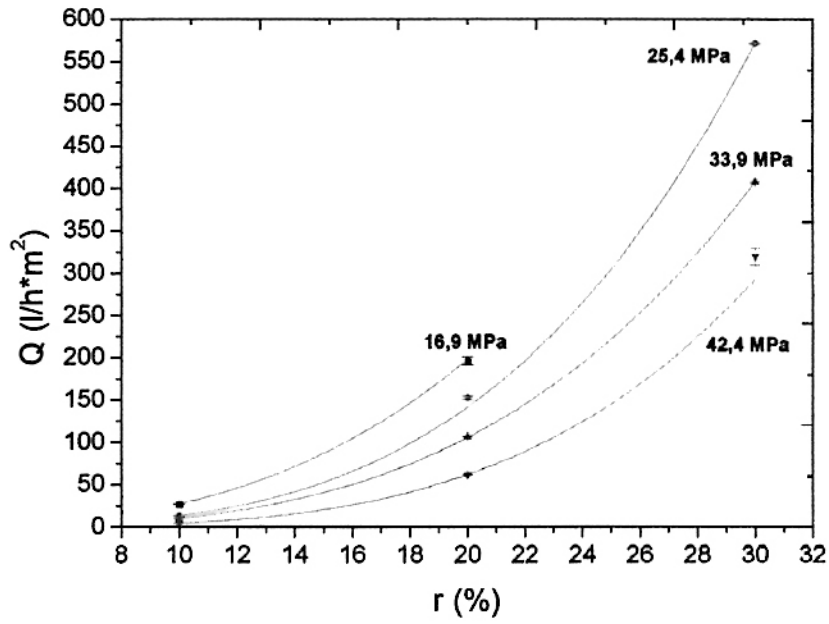


Fig. 4.9. Caudal por unidad de área Q vs proporción de aserrín r , para presiones de compactación de: 16.9, 25.4, 33.9 y 42.4 MPa.

La Fig. 4.10 muestra las pruebas de caudal realizadas con filtros fabricados a 33.9 MPa de presión de compactación y r de aserrín de: 5, 10, 15, 20, 25 y 30%.

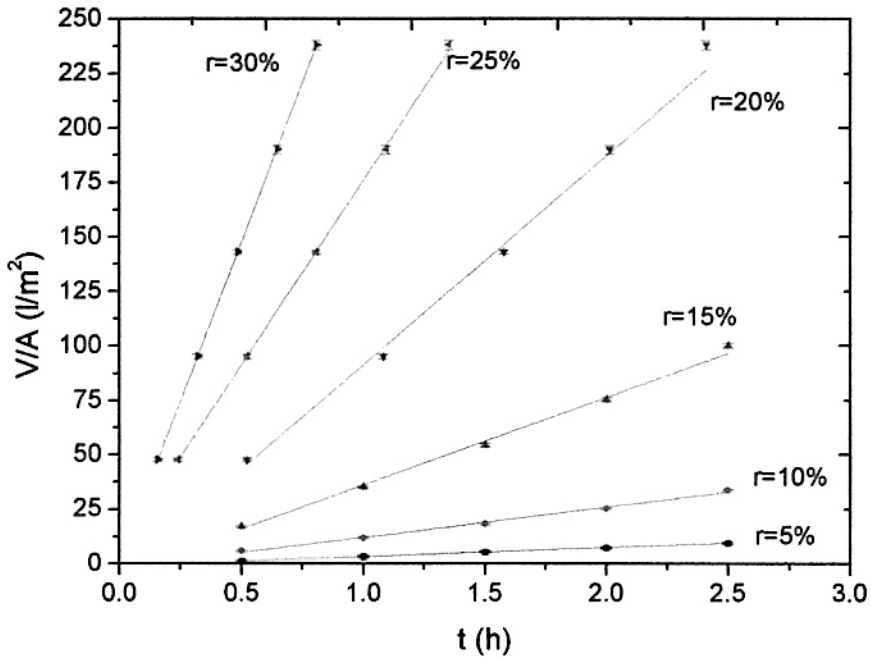


Fig. 4.10. Curvas de V/A vs. t de filtros de diferente porosidad (distinta proporción de aserrín), donde V representa el volumen de fluido que pasa por el filtro y A el área transversal.

4.5.2. Caudal en Función de la Presión de Compactación

La Fig. 4.11 muestra la variación del caudal respecto a la presión de compactación para diferentes porosidades. Las presiones de compactación utilizadas fueron de 25.4, 33.9 y 42.4 MPa. Las proporciones de aserrín fueron de 10, 20, 30% en masa.

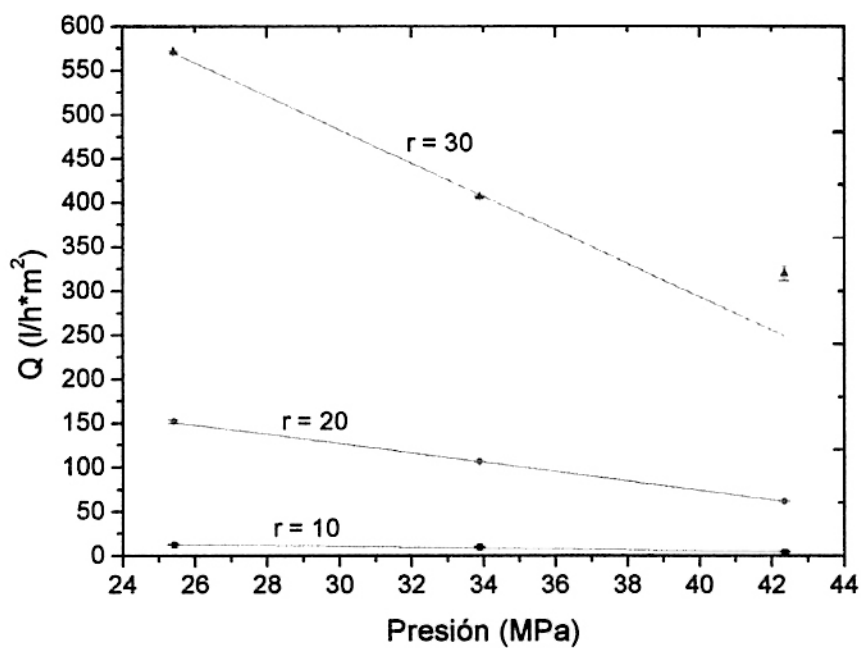


Fig. 4.11. Caudal vs. Presión de compactación para diferentes porosidades.

4.6. Filtrado de Plomo

Las pruebas de adsorción de plomo son mostradas en la Fig. 4.12. Estas pruebas se realizaron partiendo de una solución de PbCl_2 en agua destilada de 30, 20 y 10 ppm de concentración inicial de plomo. Las soluciones fueron pasadas a través de un filtro $r = 20\%$ utilizando el equipo de filtración mostrado en la Fig. 3.12.

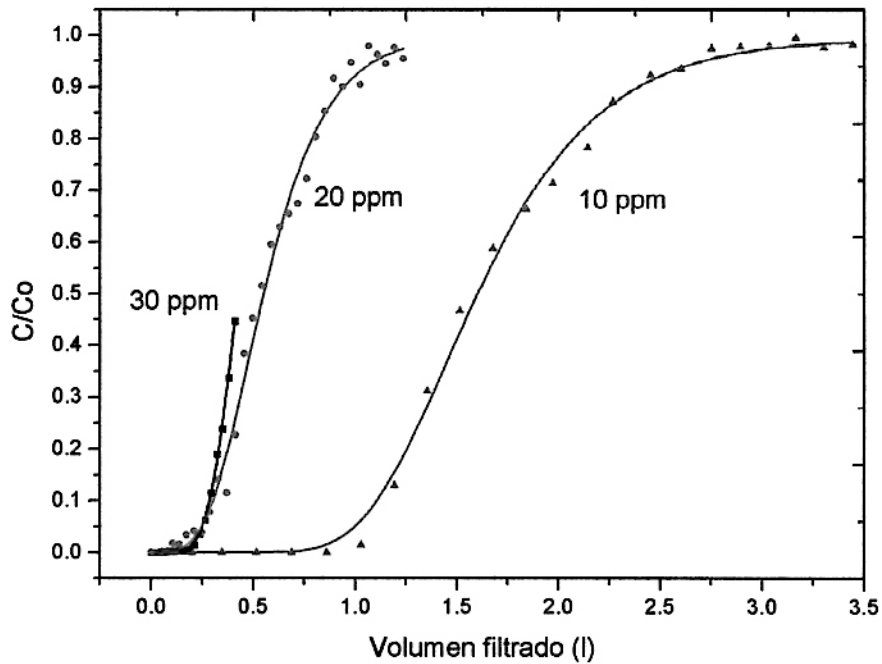


Fig. 4.12. Curva de concentraciones de plomo en la solución filtrada para concentraciones iniciales de 30, 20 y 10 ppm. C_0 es la concentración inicial (antes de la filtración).

Las lecturas de concentración de plomo después del filtrado fueron hechas utilizando un espectrómetro de absorción atómica.

4.7. Relación Entre el Flujo y el Espesor del Filtro

Se fabricaron filtros de diferente espesor L , desde 3 mm hasta 9 mm y se montaron en el sistema de presión constante mostrado en la Figura 3.12. Se midieron los volúmenes de agua filtrados de cada uno de ellos en función del tiempo. Las curvas obtenidas se muestran en la Fig. 4.13, donde se puede apreciar por la pendiente, como disminuye el caudal a medida que aumenta su espesor del filtro.

Las pruebas fueron realizadas con filtros fabricados a 33.9 MPa de presión de compactación y fracción de aserrín $r = 20\%$.

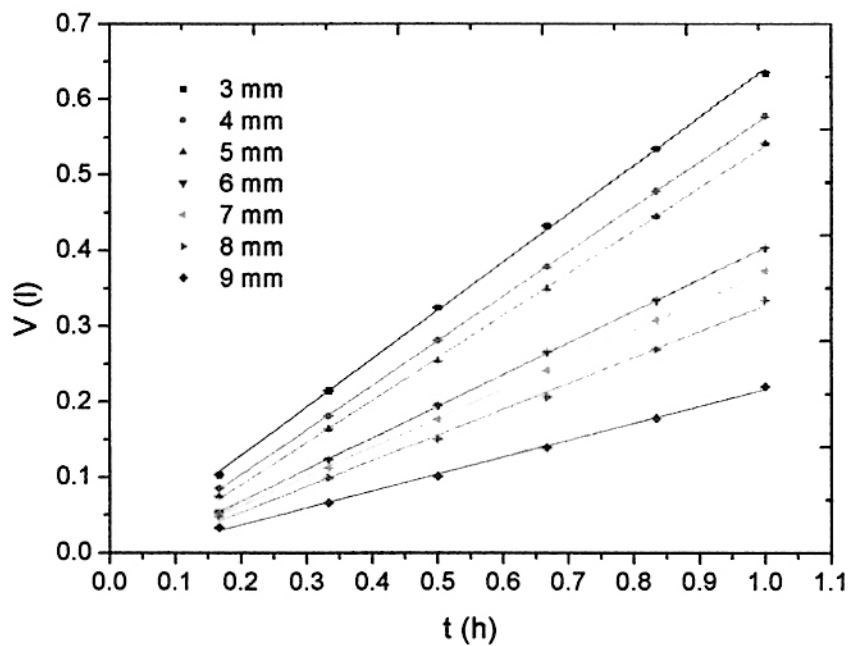


Fig. 4.13. Gráfica de Volumen filtrado vs t para filtros de diferente espesor L .

5. Discusión

5.1. Cambios Estructurales Inducidos Térmicamente

Del análisis termogravimétrico de la bentonita (ver Fig. 4.4), la forma de la curva durante la pérdida de agua en esta primera zona está relacionada con la naturaleza de los cationes interlaminares y en particular de sus energías de solvatación.

Cuando la montmorillonita contiene Na, la pérdida de masa en la primera zona ocurre a temperaturas menores o iguales a los 150 °C, atribuidos al catión interlaminar hidratado de sodio. La segunda pérdida ocurre entre 630 y 718 °C que corresponde a la eliminación de agua procedente de los iones OH (deshidroxilación de la estructura) presentes en la capa octaédrica [59].

Según las referencias, la forma y la posición del pico endotérmico del análisis térmico diferencial de la bentonita (ver Fig. 4.5), revelan el tipo del catión interlaminar. La presencia de Na y K dan un pico único, mientras que Ca y Mg dan un pico doble o triple [60]. Por lo tanto se confirma que la montmorillonita utilizada contiene cationes de Na. Entre 630 y 718 °C tiene lugar un segundo pico endotérmico (valor máximo en 691 °C) debido a la pérdida de hidroxilos estructurales presentes en la capa octaédrica. En la montmorillonita con alta cantidad de Fe, el pico endotérmico aparece cerca a los 500 a 550 °C, mientras que en la montmorillonita sin Fe el pico aparece a 700 °C [61]. La montmorillonita estudiada presenta un pequeño pico cerca a los 700 °C, lo que indica una baja concentración de Fe.

La pérdida de hidróxidos ocurrente entre 630 y 718 °C ocasiona la destrucción de la capa octaédrica en la montmorillonita. A temperaturas mayores a 800 °C hay un pico doble endo-exotérmico cuyos máximos están cerca a los 894 y 931 °C, respectivamente. El pico exotérmico nos indica la destrucción de la estructura de la montmorillonita y la formación de nuevas fases.

5.2. Resistencia a la Flexión

Anteriormente se mencionó que un buen adsorbente debe tener alta porosidad y alta resistencia mecánica, sin embargo, estas dos propiedades son difíciles de obtener

simultáneamente. Los ensayos de flexión (ver Fig. 4.7) producen un esfuerzo de tensión en las capas externas de la muestra (filtro), y la ruta de propagación de la grieta es la que requiere la mínima energía para la fractura [62]. La Fig. 4.7 muestra como decrece el esfuerzo a la ruptura con el incremento de la porosidad de la muestra, esta tendencia se ha observado en muchos otros cerámicos porosos [63, 64]. Algunos autores han encontrado un efecto de aumento de tamaño de poros por coalescencia, durante el tratamiento térmico de algunos cerámicos, que debilitan aún más la resistencia a la flexión de estos materiales.

La adición de 10, 20 y 30% en masa de aserrín al filtro produce un decremento del esfuerzo a la flexión en 38, 63 y 77%, respectivamente, respecto al filtro sin aserrín ($r = 0\%$).

La Fig. 4.8 muestra un resultado coherente con el de la anterior gráfica (Fig. 4.7). Cuando aumenta la presión de compactación manteniéndose constante la porosidad r , aumenta la densidad del filtro y disminuye la formación de poros de mayor tamaño. Esto hace que el filtro no tenga muchas cavidades internas de gran tamaño, formando así una estructura más compacta y más resistente mecánicamente. El aumento de la presión de compactación de 25.4 a 42.4 MPa produce un incremento del 62% en el esfuerzo a la flexión.

5.3. Efecto del Aserrín Sobre la Porosidad

En la Fig. 4.6, se aprecia cómo el aumento de la cantidad de aserrín en relación al peso de montmorillonita, produce un aumento del tamaño de poro. Es posible que el grado de aglomeración del polvo de aserrín aumente cuando se incrementa su porcentaje, por lo tanto al calcinar la muestra, estas aglomeraciones producirán poros de mayor diámetro. Para obtener una aproximación semicuantitativa de este efecto, se calculó la fracción de área de poro en cada una de las muestras de la Fig. 4.6. El resultado se aprecia en la Fig. 5.1, donde se observa un incremento aproximadamente lineal entre la cantidad de aserrín en el disco y la fracción de área de corte de los poros.

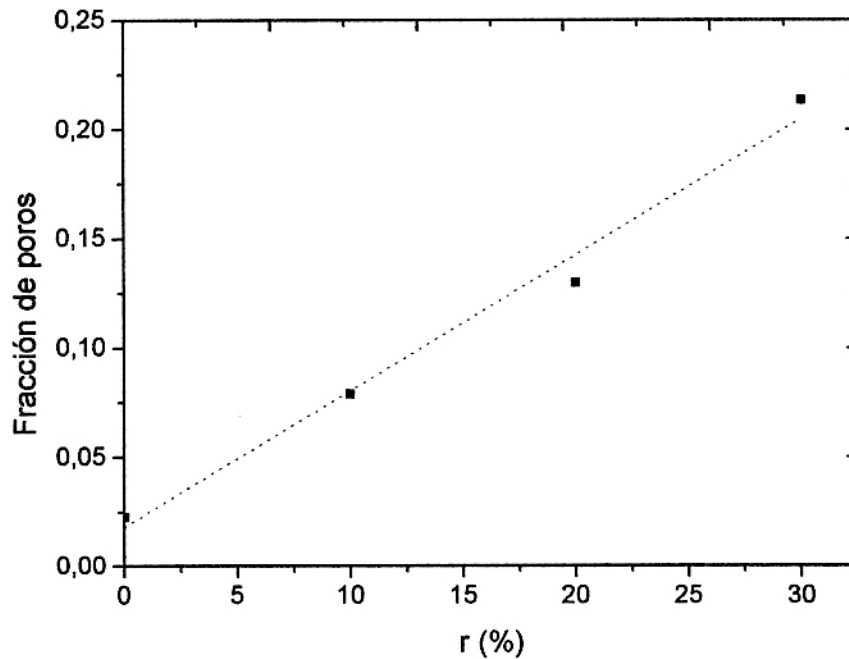


Fig. 5.1. Fracción de área transversal de poros vs el contenido de aserrín en las muestras de la Fig. 4.6.

5.4. Caudal en Función de la Porosidad

La Fig. 4.9 muestra la dependencia del caudal Q con la proporción r de aserrín y con la presión de compactación a la que fue fabricado el filtro. Se observa que Q aumenta cuando r aumenta y la presión de compactación disminuye. El aumento del caudal puede ser hasta de 500 veces cuando r aumenta de 10% a 30% para filtros fabricados a 25.4 MPa de presión. La curva tiene tendencia exponencial, de la forma $Q = ar^b$, donde a y b son constantes. La baja presión de compactación y la alta proporción r de aserrín debilitan considerablemente la estructura del filtro, es por esta razón que no se obtuvo el punto 16.9 MPa con $r = 30\%$ debido a que el filtro se fracturó en plena medición del caudal. La ecuación y las constantes de ajuste de las curvas de la Fig. 4.9 son mostradas en la tabla 5.1.

Tabla 5. 1. Parámetros de las ecuaciones de las curvas de la figura 4.9.

<i>Ecuación</i>	$Q = ar^b$		
	F_{comp} (MPa)	a (l/(hm ²))	b
Q (l/hm ²)	16.9	0.0365	2.87
	25.4	0.0050 ± 0.0003	3.44 ± 0.02
	33.9	0.0050 ± 0.0005	3.33 ± 0.03
	42.4	0.0006 ± 0.0002	3.84 ± 0.09

La Fig. 4.10 muestra la dependencia lineal de V/A con el tiempo, donde V representa el volumen de fluido que pasa por el filtro en un determinado tiempo y A representa su área transversal. Las pendientes de las rectas nos dan el caudal de los filtros. Se observa que al aumentar la proporción de aserrín aumenta el caudal del filtro, variando de 4.08 l/m²h, para $r = 5\%$ a 292 l/m²h, para $r = 30\%$, esto implica un aumento aproximado de 72 veces su valor. La tabla 5.2 muestra la ecuación y los valores de las curvas de la Fig. 4.10.

Tabla 5.2. Valores de las ecuaciones V/A vs t de la Fig. 4.10.

<i>Ecuación</i>	$V/A = a + bt$		
	r (%)	a (l/m ²)	b (l/(hm ²))
V/A (l/m ²)	5	-0.70 ± 0.07	4.08 ± 0.04
	10	-1.7 ± 0.9	13.7 ± 0.6
	15	-5 ± 2	40 ± 1
	20	-5 ± 4	96 ± 4
	25	6.4 ± 0.9	170 ± 1
	30	1.3 ± 0.3	292.4 ± 0.7

De las Fig. 4.9 y 4.11 se determinó que los parámetros más adecuados para fabricar los filtros son: $r = 20\%$ y presión de compactación = 33.9 MPa, con la combinación de estos dos parámetros se obtiene un filtro de un caudal intermedio, con buenas características mecánicas.

Con datos de la Fig. 4.10 y la tabla 5.2, se logró determinar el comportamiento del caudal en función de la proporción r de aserrín; estos datos son sólo válidos para filtros fabricados a 37.4 MPa de presión. La curva obtenida es mostrada en la Fig. 5.2 y

los resultados se muestran en la tabla 5.3. Los puntos graficados representan el caudal del filtro en función a la proporción de aserrín utilizada.

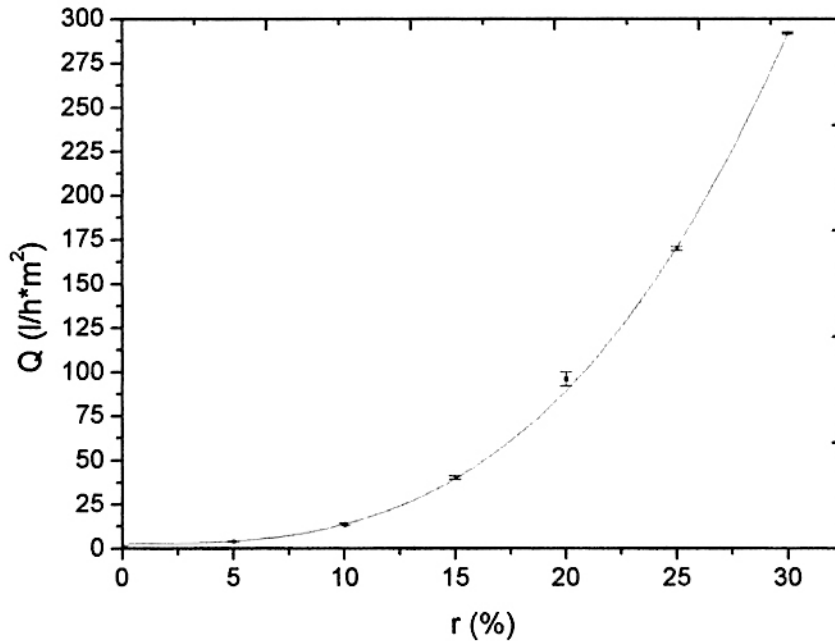


Fig. 5.2. Curva de Q vs. r para filtros fabricados a 33.9 MPa. Gráfica realizada con valores de caudal de la Fig. 4.10, ajustando los puntos se obtiene una curva cuya ecuación se muestra en la tabla 5.3.

Tabla 5.3. Valores de la ecuación Q vs r de la Fig. 5.2.

Ecuación	$Q = a + br^c$		
	a (l/(hm ²))	b (l/(hm ²))	c
Q (l/(hm ²))	2.7 ± 0.9	0.020 ± 0.001	2.97 ± 0.03

5.5. Caudal en Función de la Presión de Compactación

La presión de compactación en la fabricación es otro factor que influye en la porosidad de los filtros como se puede apreciar en la Fig. 4.11, aunque este efecto no es muy visible en filtros con r = 10%, pero es muy determinante en filtros con r = 20 y 30% de porosidad, haciendo que disminuya considerablemente su caudal en 5.29 y 18.9 l/h*m² por MPa, respectivamente.

Tabla 5.4. Valores de las ecuaciones Q vs Presión de la Fig. 4.11.

Ecuación	Q = a + b * Presión		
	r (%)	a (l/(hm ²))	b (l/(hm ² MPa))
Q (l/(hm ²))	10	25.7 ± 0.2	-0.498 ± 0.007
	20	286 ± 2	-5.29 ± 0.05
	30	1052 ± 5	-18.9 ± 0.2

5.6. Adsorción de Plomo

En la Fig. 4.12, la línea negra corresponde a una solución con la concentración inicial de 30 ppm. Muestra que se retuvo casi todo el plomo contenido en los 236 primeros ml de solución filtrada (punto de ruptura). A partir de este volumen, el filtro empieza a perder eficiencia y la cantidad de plomo que no es retenida aumenta considerablemente. Después de un volumen filtrado de 406 ml, sólo es capaz de retener el 0.45% de la concentración inicial.

La línea roja representa la curva de 20 ppm; Se retiene casi todo el plomo de los primeros 250 ml, siendo este el punto de ruptura. El punto de saturación ocurre en 980 ml, es a partir de este volumen que el filtro pierde por completo su capacidad adsorbente.

La línea azul representa la curva de 10 ppm; se observa que el punto de ruptura ocurre en 1030 ml, y es en donde el plomo es retenido casi en su totalidad. El punto de saturación ocurre en 2700 ml, y es aquí que el filtro pierde totalmente su capacidad adsorbente.

Según la Fig. 2.11 y las ecuaciones 2.3 y 2.4, el valor de V_t y V_u multiplicado por la concentración inicial C_0 da la masa total de plomo retenida y la masa retenida hasta el punto de ruptura, respectivamente. Entonces de,

$$V_t = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dV \propto A_1 + A_2, \quad (5.1)$$

$$V_u = \int_0^{V_b} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dV \propto A_1, \quad (5.2)$$

se tiene que:

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

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

Conociendo la masa del filtro se puede saber la cantidad de contaminante adsorbido por gramo de adsorbato. Promediando la masa del filtro en 9 g, entonces se puede determinar el coeficiente de adsorción expresado en mg de Pb por gramo de adsorbente. Los resultados de los cálculos de la cantidad de plomo retenido, no retenido, y coeficiente de adsorción son mostrados en la tabla 5.6.

Tabla 5.5. Volumen de filtrado hasta el punto de ruptura y de saturación.

<i>C_o</i> (ppm)	<i>V_u</i> (l)	<i>V_t</i> (l)	<i>C_o</i> (ppm)	<i>C_oV_u</i> (mg)	<i>C_oV_t</i> (mg)
	<i>A₁</i>	<i>A₁ + A₂</i>			
30	0.23	0.37	26.38	6.19	9.79
20	0.24	0.59	16.84	4.12	9.90
10	1.03	1.70	6.62	6.81	11.23

Tabla 5.6. Masa de plomo retenido hasta el punto de ruptura y de saturación. Coeficiente de adsorción.

<i>C_o</i>	30 ppm		20 ppm		10 ppm	
	<i>P_{rup.}</i>	<i>P_{sat.}</i>	<i>P_{rup.}</i>	<i>P_{sat.}</i>	<i>P_{rup.}</i>	<i>P_{sat.}</i>
Pb retenido (mg)	6.19	9.79	4.12	9.90	6.81	11.23
Pb no retenido (mg)	0.03	0.92	0.07	10.89	0.01	11.57
Coef. de adsorción (mg Pb/g adsorbente)	--	1.09	--	1.10	--	1.25
Eficiencia	99.5%	91.4%	98.3%	47.8%	99.9%	49.2%

Como se puede observar en la tabla 5.6, el coeficiente de adsorción del filtro es mayor que 1 mg Pb/g adsorbente, en todos los casos.

5.7. Relación Entre el Flujo y el Espesor del Filtro

La Fig. 4.13 muestra el aumento gradual del caudal de los filtros a medida que aumenta su longitud (espesor). Según la ley de Darcy (ecuación 2.18), el caudal es inversamente proporcional a la longitud del filtro. La Fig. 5.3 es el resultado de los caudales obtenidos en la Fig. 4.13 y en la tabla 5.7. Los puntos graficados representan la relación entre el recíproco de la longitud de cada filtro y su respectivo caudal.

Tabla 5.7. Parámetros de las ecuaciones V vs t de la Fig. 4.13.

Ecuación	$V = a + bt$		
	L (mm)	a (l)	b (l/h)
	3	0.0015 ± 0.0005	0.6391 ± 0.0007
	4	-0.0148 ± 0.0005	0.5911 ± 0.0007
	5	-0.0225 ± 0.0005	0.5611 ± 0.0007
V (l)	6	-0.0158 ± 0.0005	0.4197 ± 0.0007
	7	-0.0151 ± 0.0005	0.3864 ± 0.0007
	8	-0.0150 ± 0.0005	0.3420 ± 0.0007
	9	-0.0081 ± 0.0005	0.2244 ± 0.0007

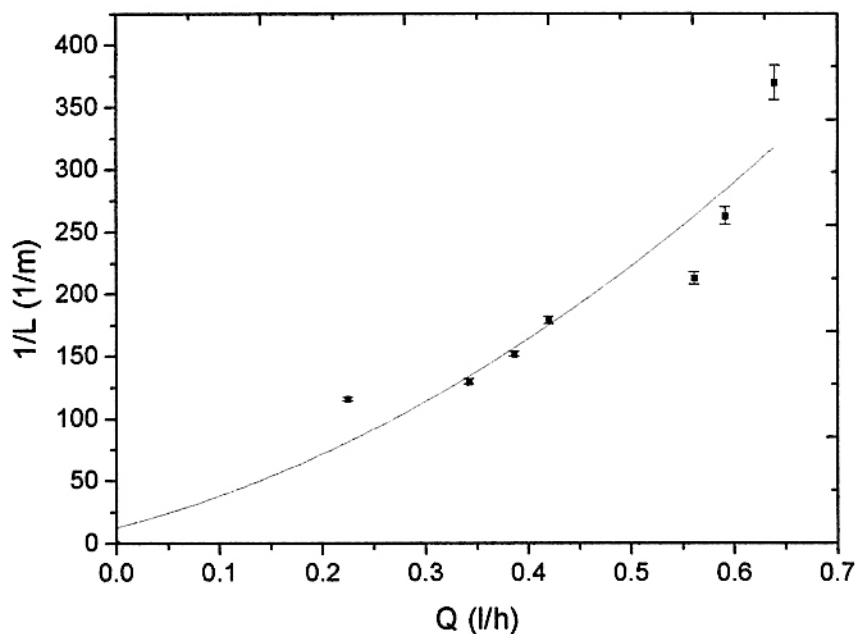


Fig. 5.3. Gráfica $1/L$ vs. Q . Con esta gráfica se puede determinar los parámetros de la ecuación de Forchheimer.

Según la tendencia de la curva obtenida en la Fig. 5.3, el flujo dentro de los filtros fabricados no obedecen a la ley de Darcy, sino a la ecuación de Forchheimer, que es la ley de Darcy generalizada. Esta curva tiene un buen ajuste cuadrático y sus coeficientes están descritos en la tabla 5.8.

Tabla 5.8. Constantes obtenidas de un ajuste de mínimos cuadrados de la ecuación de Forchheimer.

Ecuación	$1/L = a + bQ + cQ^2$		
	a (1/m)	b (h/(lm))	c (h²/(L²m))
1/L (1/m)	12.6	213.2	413.5

6. Conclusiones

- Se desarrolló una técnica reproducible para la fabricación de filtros porosos de bentonita que implica, selección de la bentonita, compactación, agregado de aserrín, presión de compactación y calcinación.
- El caudal de agua Q que pasa por el filtro, con un nivel de porosidad dado, se puede relacionar con la presión de compactación P según la ecuación,

$$Q = a + bP.$$

- El caudal de agua Q que pasa por el filtro para una presión de agua constante se puede relacionar con la proporción de aserrín r , según la ecuación,

$$Q = a + br^c.$$

- Las pruebas de adsorción demuestran que los filtros fabricados pueden retener plomo de una solución acuosa de 10ppm, con un coeficiente de adsorción de 1 mg/g.

Referencias

1. Paulino, A.T., J.A. Tessari, E.M. Nogami, E. Lenzi, and J. Nozaki. "Lipid Increase Induced by Lead Accumulation in *Tilapia Oreochromis Niloticus*." *Environ. Contam. Toxicol* 75, no. 1 (2005): 42-49.
2. Gupta, V.K., S. Ali, and I.D. Mohan. "Equilibrium Uptake and Sorption Dynamics for the Removal of a Basic Dye Using Low-Cost Adsorbents, *Colloid Interface Sci*, 265, 1." 2003: 257-254.
3. Han, R.P., W.H. Zou, Zhang Z.P., J. Shi, and J.J. Yang. "Removal of Copper(II) and Lead(II) from Aqueous Solution by Manganese Oxide Coated Sand. I. Characterization and Kinetic Study." Edited by Elsevier. *J. Hazard. Mater.* 137, no. 1 (2006): 384-395.
4. Paulino, A.T., F.A.S. Minasse, M.R. Guilherme, A.V. Reis, E.C. Muniz, and J. Nozaki. "Novel Adsorbent Based on Silkworm Chrysalides for Removal of Heavy Metals from Wastewaters." *J. of Colloid and Interface Sci.* 301, no. 2 (2006): 479-487.
5. Villora, J.M., P. Callejas, y M.F. Barba. «Influencia de Procesamiento de Materiales Ceramicos en su Comportamiento como Adsorbente de Iones de Aguas Industriales.» *Bol. Soc. Esp. Ceram.* 43, nº 1 (2004): 75-79.
6. Saggio-Woyanski, J., C.E. Scott, and W.P. Minnear. "Processing of Porous Ceramics." *Am. Ceram. Soc. Bull* 71, no. 11 (1992): 1674-1682.
7. 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.
8. 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 Nacional Agraria la Molina. Lima, Perú, 2006.
9. Ponce Vélez, G., y A.V. Botello. «Aspectos Geoquímicos y de Contaminación por Metales Pesados en la Laguna de Términos, Campeche.» *Hidrobiológica* 1, nº 2 (1992): 1-10.
10. Cañizares Villanueva, Rosa Olivia. «Biosorción de Metales Pesados Mediante el Uso de Biomasa.» *Revista Latinoamericana de Microbiología*, nº 42 (2000): 131-143.

11. Consejo Nacional de Producción Limpia. «Gestión de Residuos Industriales, Líquidos Mineros y Buenas Prácticas.» *Ministerio de Minería. Chile*, 2002: 30.
12. Méndez Novelo, R., A. Novelo López, V. Coronado Peraza, E. Castillo Borges, y M. R. Sauri Riancho. «Remoción de Materia Orgánica y Metales Pesados de Lixiviados por Flotación con Aire Disuelto.» *Revista Académica de la FI-Universidad Autónoma de Yucatán, Mérida* 12, nº 1 (2008): 13-19.
13. Pavón, T., R. Briones, y e Ilangovan K. «Evaluación del efecto de la temperatura en la remoción de Cadmio, Cobre, Hierro, Niquel, Plomo y Zinc del Agua Utilizando Zeolita Natural Tipo Clinoptilotita.» *Instituto de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México*.
14. 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, nº 28 (2005): 181-185.
15. Picasso, Gino, y María del Rosario Sun Kou. «Aplicaciones Tecnológicas de las Arcillas Modificadas.» *Rev. Soc. Quím. Perú* 74, nº 1 (2008): 57-74.
16. Mazkiaran López De Goikoerxea, M. Carmen. «Tesis sobre Retención de Metales Pesados en Minerales de Arcilla y Óxidos de Fe y Mn.» Universidad Pública de Navarra, 1999.
17. 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.
18. Anne, M. L., Klaus Keller Kraepiel, and Francois M. M. Morel. "A Model for Metal Adsorption on Montmorillonite." *Journal of Colloid and Interface Science* 210 (1999): 43-54.
19. Vargas, Angarita, Sandra Milena Rodríguez Susa, y Manuel Salvador. *Hipótesis de Optimización en Humedales de Flujo Subsuperficial en el Tratamiento de Agua Residual Urbana – Énfasis en la Retención de Metales*. Universidad de Los Andes. Bogotá, Colombia, 2007.
20. Majone, Mauro, and Marco Petrangeli Papini. "Heavy Metal Adsorption at Clay Surfaces: Modeling." Edited by Ponisseril Somasundaran and Arthur Hubbard. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science: Second Edition* (Taylor & Francis) 1 (2006): 2739-2754.

21. Bouras, O., J. C. Bollinger, M. Baudu, and H. Khalaf. "Adsorption of Diuron and its Degradation Products from Aqueous Solution by Surfactant-Modified Pillared Clays." *Applied Clay Sci.* 37, no. 3-4 (2007): 240-250.
22. Lazo, José C., Abel E. Navarro, María R. Sun Kou, y Bertha P. Llanos. «Empleo de Arcillas Modificadas Para la Adsorción del Fenol Presente en Soluciones Acuosas.» *Rev. Soc. Quím. Perú* 73, nº 3 (2007): 166-170.
23. 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.
24. 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, nº 1 (2005): 26-36.
25. 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.
26. 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, nº 1 (2005).
27. 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.
28. Rozalén Astudillo, María L. *Mecanismo y Velocidad de Disolución de Montmorillonita en Soluciones de Electrolitos Inertes. Influencia del pH y la Temperatura*. Tesis de Doctorado, Departamento de Ciencias de la Tierra y Química Ambiental, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada. España: Editorial de la Universidad de Granada, 2006, 1-10.
29. Brigatti, M.F., E. Galan, and B.K.G. Theng. *Structures and Mineralogy of Clay Minerals*. Vol. 1, chap. 2 in *Handbook of Clay Science*, edited by F. Bergaya, B.K.G. Theng and G. Lagaly, 19-40. Elsevier, 2006.
30. *Montmorillonite: Montmorillonite mineral information and data*. <http://www.mindat.org/min-2821.html> (último acceso: Marzo de 2010).
31. *Montmorillonite Mineral Data*. <http://www.webmineral.com/data/Montmorillonite.shtml> (último acceso: Abril de 2010).