

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES



USO DE ARCILLAS EN LA ELIMINACION DE IONES
METALICOS POR FILTRACION

T E S I S

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER
EL GRADO DE MAESTRIA EN CIENCIAS
CON ESPECIALIDAD EN INGENIERIA CERAMICA.

P R E S E N T A

GRACIELA EGULA MARQUEZ

MONTERREY, N. L.

AGOSTO DE 1998

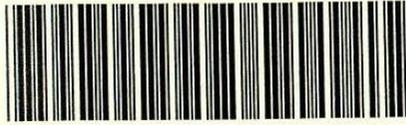
TM

Z5521

FCQ

1998

E3



1020123059

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DIVISIÓN DE ESTUDIOS SUPERIORES



USO DE ARCILLAS EN LA ELIMINACIÓN DE IONES

METÁLICOS POR FILTRACIÓN

TESIS

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ESPECIALIDAD EN INGENIERÍA
CERÁMICA**

PRESENTA:

GRACIELA EGUÍA MÁRQUEZ

MONTERREY, N.L.

AGOSTO DE 1998

TM
Z5501
FCQ
1998
E3

0119-96960



FONDO
TESIS



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DIVISIÓN DE ESTUDIOS SUPERIORES

**“USO DE ARCILLAS EN LA ELIMINACIÓN DE IONES METÁLICOS
POR FILTRACIÓN”**

APROBACIÓN DE LA TESIS

DR. JOÃO A. LABRINCHA B.
ASESOR Y DIRECTOR DE TESIS

DR. ANTONIO FERNÁNDEZ F.
ASESOR Y SINODAL

M.C. MANUEL J. P. RIBEIRO
CO-ASESOR DE TESIS

DRA. LETICIA M. TORRES
REVISOR Y SINODAL

DR. AZAEL MARTÍNEZ
REVISOR Y SINODAL

M.C. MARTHA A. SUÁREZ HERRERA
**COORDINADORA DE LA ESCUELA
DE GRADUADOS EN CIENCIAS**

MONTERREY, N. L.

AGOSTO DE 1998

T
ZSS21
Feq
1998
E

DEDICATORIA

A MI FAMILIA

Gracias por todos los sacrificios que han hecho para que pudiera alcanzar las metas que me he propuesto.

Con todo mi amor:

Graciela

*“Cuando habéis talado el último árbol,
contaminado el último río
y asesinado al último animal;
os daréis cuenta que el dinero no se come”.*

Agradecimientos

Primero que nada quiero agradecer de todo corazón a Dios, a mis padres y hermanos por todo el amor, apoyo y comprensión que me han dado a lo largo de mi vida, y sin los cuales yo no estaría aquí.

Agradezco de manera muy especial a la Dra. Leticia M. Torres por confiar en mí y darme la oportunidad de trabajar en lo que más me gusta: la investigación.

De igual manera agradezco a los magníficos asesores que tuve en este trabajo, el Dr. João A. Labrincha y el M.C. Manuel J. P. Ribeiro; gracias por compartir conmigo sus conocimientos y sobre todo por brindarme su amistad (nunca podré pagarles todo lo que hicieron por mí).

Al Dr. Antonio Fernández y al Dr. Azael Martínez de la Cruz les agradezco sus valiosos consejos en la revisión de la tesis.

Agradezco enormemente a la Universidad de Aveiro, al Instituto Politécnico de Viana de Castelo y sobre todo a las personas que trabajan en estas instituciones ya que sin su ayuda yo no hubiera terminado este trabajo.

A todos mis amigos, en especial a todos los que conocí en Aveiro, por todos los buenos y malos momentos que pasamos juntos... gracias por soportarme.

A mis amigos y compañeros de generación: Carlos, Roberto, Sergio, Víctor y Walter (la generación X).

Al programa ALFA 4.0084.9 por su apoyo financiero para la realización de este proyecto. Y especialmente a CEMEX por otorgarme una beca para llevar a cabo mis estudios de maestría.

ÍNDICE GENERAL

	Página
Resumen.....	2
Capítulo 1. Introducción	
1.1 Conceptos generales de filtración de agua.....	4
1.2 Mecanismos de fijación e influencia de la química de soluciones en el proceso de retención de metales en arcillas	6
1.3 Calidad del agua. Legislación mexicana en vigor	8
1.4 Las arcillas y su utilización en la purificación de agua.....	9
1.4.1 Mineralogía de los materiales arcillosos	10
1.4.2 Las arcillas comunes y su explotación en México	13
1.5 Objetivos.....	14
Capítulo 2. Parte experimental	
2.1 Materias primas	16
2.2 Preparación de los granulados	
2.2.1 Atomización	16
2.2.2 Calcinación.....	17
2.2.3 Tamización.....	18
2.3 Determinación de la densidad real.....	18
2.4 Determinación de la densidad de empaquetamiento.....	18
2.5 Determinación de la velocidad de caída	18
2.6 Determinación de la resistencia al lavado.....	19
2.7 Ensayos de filtración.....	20
2.7.1 Velocidad de filtración.....	22
2.7.2 Filtración de iones metálicos.....	22
2.7.3 Filtros estratificados	23
2.8 Inertización de los granulados después de la filtración	23
2.9 Técnicas auxiliares.....	24

Capítulo 3. Caracterización de las arcillas y de los granulados atomizados	
3.1 Análisis de las arcillas por difracción y fluorescencia de rayos x.....	27
3.2 Análisis térmicos	
3.2.1 Análisis dilatométricos.....	28
3.2.2 Análisis térmico diferencial (ATD) y gravimétrico (ATG)..	30
3.3 Potencial zeta.....	32
3.4 Distribución granulométrica de los granulados atomizados.....	34
3.5 Esfericidad de los granulados.....	37
3.6 Densidad de empaquetamiento y porosidad de los lechos.....	43
3.7 Superficie específica de los granulados.....	45
3.8 Densidad de las arcillas.....	47
Capítulo 4. Caracterización de los lechos filtrantes	
4.1 Resistencia al lavado.....	50
4.2 Velocidad de filtración.....	51
Capítulo 5. Filtración de iones metálicos en arcillas	
5.1 Filtración de plomo.....	55
5.2 Filtración de níquel.....	60
5.3 Filtración de calcio.....	72
5.4 Filtración con dos camadas.....	75
5.5 Mecanismo de retención.....	78
Capítulo 6. Reutilización de los granulados arcillosos	
6.1 Inertización de las sustancias retenidas.....	87
Capítulo 7. Conclusiones.....	92
Bibliografía.....	95
Anexos	
Anexo A.....	98
Anexo B.....	99

Lista de símbolos

Lista de símbolos

C	concentración final o después de la filtración
C.A.	columna de agua
C_D	coeficiente de arrastre de las partículas
C_o	concentración inicial
De	densidad de empaquetamiento
d_h	diámetro hidráulico equivalente
d_m	diámetro medio de la tamización
ϵ	porosidad de los lechos granulados
g	aceleración de la gravedad
H	presión en el filtro
L	longitud del filtro
M	masa del medio filtrante
M^+	catión monovalente
μ	viscosidad del agua
n	número de moléculas de agua
P_1	peso del picnómetro vacío
P_2	peso del picnómetro vacío + material seco
P_3	peso del picnómetro vacío + agua destilada
P_4	peso del picnómetro vacío + material seco + agua destilada
ρ	densidad del agua
ρ_s	densidad del sólido
Re	número de Reynolds
S	área superficial por unidad de volumen del lecho
T1	temperatura en el atomizador
T2	temperatura del aire caliente seco
T3	temperatura del aire caliente húmedo
Uq	velocidad de sedimentación media de las partículas
Vo	volumen aparente ocupado
Ψ	esfericidad

RESUMEN

En este trabajo presentamos el estudio de la utilización de materiales arcillosos en filtros para la purificación de agua, en concreto para la eliminación de níquel, plomo y calcio. Para tal efecto utilizamos arcillas comunes de Portugal (ZA-4 y Negro Campos), las cuales fueron esferizadas por atomización para poder usarlas como lechos porosos filtrantes.

La caracterización de las arcillas se llevó a cabo evaluando una gran variedad de parámetros físicos, químicos y mineralógicos con la intención de determinar los factores que mas influyen en la retención de iones metálicos. Asimismo se realizaron ensayos para evaluar el grado de resistencia de los granulados arcillosos al proceso de lavado en contra corriente, el cual es intensamente utilizado en filtros rápidos de grandes dimensiones.

En los resultados de filtración encontramos que ambas arcillas tienen una gran capacidad de retención de plomo, algo menor para el níquel y casi nula en el caso del calcio; sin embargo, estos resultados son mejores que los obtenidos al utilizar carbón activado. Cuando evaluamos la retención de estos contaminantes en filtros de dos camadas, los resultados obtenidos con estos elementos no mejoran pero podrían ser mas eficientes en la eliminación de otro tipo de contaminantes.

También mediante algunos resultados de filtración, encontramos que el mecanismo que gobierna la retención de cationes metálicos en las arcillas es un proceso físico, en el cual no interviene el intercambio catiónico debido a la rapidez con que se lleva a cabo la filtración.

Como punto final, evaluamos el grado de inertización de los contaminantes retenidos en las arcillas, para poder utilizar estos materiales como materia prima de productos cerámicos tradicionales conformados por prensado, como por ejemplo azulejos.

CAPÍTULO 1.

INTRODUCCIÓN

1.1 Conceptos generales de filtración de agua

El objetivo de la filtración puede ser definido como la producción de un filtrado de transparencia y pureza aceptable con un mínimo uso de energía^[1]. Para alcanzar este objetivo es necesario que el material filtrante y la suspensión o solución a filtrar reúnan ciertos requisitos.

Una suspensión puede ser considerada filtrable si puede pasar rápidamente a través de un medio poroso, dando un filtrado transparente, con poca obstrucción del medio filtrante. Esta obstrucción es usualmente reflejada en la pérdida de permeabilidad, indicada como un incremento en la presión^[1].

El medio filtrante granular mas usado ha sido la arena pero recientemente se ha incrementado la variedad de medios filtrantes granulares, siendo éstos utilizados individualmente o en filtros con dos o mas capas de diferentes materiales. Algunos de los materiales mas comunes ya probados son listados en la Tabla 1.1^[2].

Tabla 1.1 Medios filtrantes comunes.

Material	Origen	Densidad (Kg/m³)	Esfericidad
Arena	Reino Unido	2650	0,85
Antracita	Reino Unido	1400	0,70
Hidroantracita	Alemania	1740	0,65
Piedra pómez	Italia	1180	0,75
Pizarra expandida	Alemania	1500	0,75
Garnet	Estados Unidos de América	3950	0,65

Debido a esta gran diversidad de materiales, es necesario establecer ciertos parámetros relacionados con sus propiedades físicas que permitan compararlos. Estas especificaciones son: apariencia, tamaño de grano, densidad, velocidad de sedimentación, forma, solubilidad en ácido y resistencia al lavado^[2].

Para evaluar la apariencia del material filtrante, la observación del medio granular en el microscopio óptico y electrónico nos da información relevante con respecto a la forma, textura superficial, uniformidad, color, presencia de otros materiales y si los granos son individuales o aglomerados.

En cuanto a la granulometría, no hay un tamaño específico que sea mejor para todos los tipos de filtraciones. Las especificaciones del tamaño de grano deben ser apropiadas según el líquido que vaya a ser filtrado, el tratamiento previo del material, la velocidad de flujo, la calidad deseada en el filtrado, la longitud del filtro, las condiciones del lavado, etc.

La densidad del material granular es un dato importante para determinar el comportamiento de los granos del filtro en los ensayos de lavado, y particularmente para el diseño de filtros estratificados con capas múltiples.

La velocidad de sedimentación de granos individuales de tamaño uniforme, en agua a temperatura conocida, es una característica útil por dos razones. Primero, para determinar el comportamiento en la estratificación de los granulados después del lavado. Y en segundo lugar, la interpretación de la velocidad de sedimentación, usando la teoría mecánica de fluidos, puede proporcionarnos el diámetro hidráulico equivalente (d_h) de una esfera de la misma velocidad de sedimentación:

$$d_h = \mu Re / \rho Uq \quad (1.1)$$

donde μ y ρ es la viscosidad y densidad del agua respectivamente (a la temperatura del ensayo); Uq es la velocidad de sedimentación (m/s) y Re es el número de Reynolds. Mediante el cual se puede calcular la esfericidad de los granulados (sección 3.5).

El ensayo de solubilidad en ácido es un sustituto de la prueba de inertización química, la cual es deseable en el material filtrante.

Capítulo 1. Introducción

La resistencia del material granular al desgaste durante el lavado es otra propiedad vital, que necesita ser estudiada. La prueba de resistencia al lavado es un proceso de lavado acelerado el cual es operado continuamente durante 100 horas, lo cual representa cerca de 3 años de lavados diarios con una duración de 6 minutos por lavado. Este ensayo será descrito con mas detalle en el siguiente capítulo; por ahora sólo cabe destacar que esta prueba es evaluada según el porcentaje de pérdida de peso del material, y la escala de evaluación es la siguiente: menos del 1% es satisfactorio, del 1-3 % es aceptable, del 3-5 % es indeseable y mas del 5 % es insatisfactorio.

Obviamente éstos no son todos los parámetros que determinan una buena filtración pero sería imposible mencionarlos todos aquí. En este trabajo utilizamos como material filtrante dos arcillas comunes y carbón activado, y el medio a filtrar fueron soluciones de plomo, níquel y calcio de diferentes concentraciones.

1.2 Mecanismos de fijación e influencia de la química de soluciones en el proceso de retención de metales en arcillas

En las dos últimas décadas la interacción entre las arcillas y los contaminantes, íntimamente ligada a la química de superficie de los minerales arcillosos, ha interesado a un número cada vez mayor de investigadores dada su reconocida importancia para los sistemas naturales.

El término contaminante es considerado como cualquier ión o compuesto que en un determinado ambiente puede ser perjudicial para los sistemas biológicos existentes^[3]. Entre los materiales considerados contaminantes del agua, aire y suelo merecen referencia los siguientes: pesticidas, metales pesados, hidrocarburos halogenados, isótopos radioactivos y algunos gases.

De los contaminantes inorgánicos podemos destacar algunos cationes metálicos (Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{6+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+}), ciertos isótopos radioactivos, algunos aniones (PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , NO_3^-) y gases (SO_2 , CO , NO , NO_2 , O_3).

Capítulo 1. Introducción

La interacción entre minerales arcillosos-metales puede tomar las siguientes formas^[3]:

- a) adsorción de iones metálicos por simples procesos de intercambio catiónico;
- b) retención de metales pesados y de transición en la superficie de los minerales arcillosos por precipitación de compuestos insolubles, particularmente en la forma de hidróxidos;
- c) incorporación de polímeros de hidróxidos de Al^{3+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} o de otros iones metálicos en los espacios entre las capas estructurales de minerales arcillosos con estructura expansiva, formando estructuras tipo clorita;
- d) penetración en las posiciones octaédricas libres o por sustitución atómica isomórfica de determinados cationes (por ejemplo: Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+}) y consecuente neutralización de cargas eléctricas.

Por otra parte, la eliminación de iones metálicos de soluciones acuosas depende del comportamiento químico de esos iones en el medio acuoso. Como es lógico, a diferentes valores de pH habrá diferentes tipos de iones en solución y por lo tanto se obtendrán diferentes eficiencias de eliminación.

Para disminuir los niveles de plomo en agua, se han hecho ensayos a pH mayor a 8 para disminuir la solubilidad del plomo a través de la formación de especies poco solubles como el $\text{Pb}(\text{OH})_2$ y PbCO_3 ; sin embargo, esta no es una solución efectiva para disminuir los niveles de plomo a las concentraciones máximas permitidas en agua potable^[4].

Para las soluciones de plomo en ausencia de iones carbonato y cloruros, las formas más solubles a pH menor a 8 son Pb^{2+} y $\text{Pb}(\text{OH})^+$. En cambio a pH superiores a 8 predominan las especies $\text{Pb}(\text{OH})_{2(s)}$, $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ y $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$; las cuales no interactúan con las arcillas porque éstas también poseen una carga neta negativa^[5] (Figura 1.1).

Capítulo 1. Introducción

En trabajos anteriores^[6] algunos autores reportan que la capacidad de adsorción del níquel en arcilla natural aumenta conforme se incrementa el valor de pH, manteniendo que la baja capacidad de adsorción de níquel a valores bajos de pH es aparentemente debida al incremento en la competición con los iones H^+ por los sitios de adsorción.

En este trabajo se trata de eliminar la presencia de los iones níquel, plomo y calcio, en agua, por el método de filtración a través de materiales arcillosos.

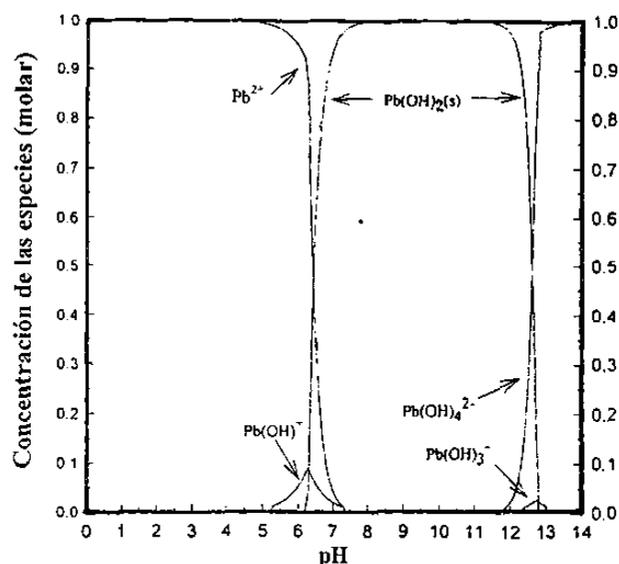


Figura 1.1 Diagrama de distribución de complejos de Pb^{2+} en medio acuoso (para una concentración de $1 \text{ mg de } Pb^{2+}/l$)^[5].

1.3 Calidad del agua. Legislación mexicana en vigor

Dada la gran importancia de conservar las cada vez mas escasas reservas de agua dulce en México y el mundo, y con la finalidad de evitar la contaminación de ríos y lagos con agua proveniente de descargas industriales y/o domésticas; se ha hecho necesario establecer normas que controlen la calidad de las aguas residuales.

Por tal efecto, el Comité Consultivo Nacional de Normalización para la Protección Ambiental publicó en el Diario Oficial de la Federación del 28 de Junio de

Capítulo 1. Introducción

1993^[7], las normas oficiales mexicanas que establecen los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas industriales^[7] y en agua para riego^[8]. Mientras que los límites permisibles de calidad del agua para consumo humano^[9] fueron publicadas el 18 de Enero de 1996.

En la Tabla 1.2 se encuentran las especificaciones vigentes para el control de la calidad del agua potable, del agua para riego y en las descargas de aguas residuales.

Tabla 1.2 Límites máximos permisibles de plomo y níquel en agua potable (AP), agua para riego (AR) y aguas de descargas industriales (ADI).

Contaminante	Límites máximos permisibles		
	AP	AR	ADI
Plomo (mg/l)	0,025	0,50	1,0
Níquel (mg/l)	---	0,05	4

1.4 Las arcillas y su utilización en la purificación de agua

El control de la contaminación del agua es una de las áreas de mayor actividad científica actualmente. El estudio de la contaminación del agua por metales pesados ha atraído la atención de muchos investigadores desde la pasada década, debido a su importancia no sólo industrial sino también por sus efectos en los ambientes ecológicos.

Las primeras fuentes de contaminantes son los desechos industriales y domésticos. De esta manera, los metales pesados de algunos procesos industriales son descargados en efluentes de aguas residuales. Por ejemplo, el níquel es descargado en efluentes de aguas residuales de las industrias de galvanizado, papel, textiles, fertilizantes, pigmentos, vidrio y refinerías de petróleo^[6].

Por otra parte, el amplio y general uso del plomo debido a sus excepcionales propiedades tales como alto grado de ductibilidad y baja corrosión, ha resultado en la acumulación de plomo en el ambiente. Asimismo el agua potable puede ser contaminada con cantidades significantes de plomo en el sistema de distribución como resultado de lá

Capítulo 1. Introducción

corrosión y lixiviación de cañerías de plomo y uniones de soldadura de Pb-Sn asociadas con las líneas de servicio de cobre comunmente usadas en tuberías caseras.

Debido a estos problemas ambientales, han surgido una gran cantidad de trabajos de investigación en los cuales se estudia la eliminación de metales pesados del agua utilizando materiales arcillosos como medio adsorbente o filtrante.

Das y Bandyopadhyay^[10,11] estudiaron las propiedades de adsorción del plomo en vermiculita bajo diferentes condiciones. Estos mismos autores determinaron el paso limitante en la velocidad de adsorción de plomo en vermiculita es la difusión en capa. En cambio, Cheng et al.^[4] estudiaron la adsorción de bajas concentraciones de plomo en carbón activado granular; encontrando que el proceso responsable de la adsorción de plomo debe ser considerado en términos de las especies químicas involucradas.

Hawash et al.^[6] determinaron las isoterms de equilibrio para la adsorción de níquel en arcilla natural y establecieron que la capacidad máxima de adsorción de la arcilla utilizada por ellos es de 12,5 mg de Ni/g de arcilla. Kowalski^[12] trató muestras de agua de río por coagulación con sulfato ferroso, como floculante, y por filtración en una camada de dolomita parcialmente descarbonatada.

Y por último mencionaremos que M.J.P. Ribeiro^[13] obtuvo granulados arcillosos, esferizados por atomización, para utilizarlos como lechos porosos filtrantes en la purificación de agua.

1.4.1 Mineralogía de los materiales arcillosos

Los minerales arcillosos fueron formados a partir de la descomposición de las rocas ígneas, las cuales a su vez se formaron por solidificación de materiales fundidos del interior de la tierra.

Capítulo 1. Introducción

Una vez que las arcillas fueron formadas, pudieron permanecer en su lugar de origen o pudieron ser transportadas por agua y/o por aire y ser redepositadas a cierta distancia de su origen. En el primer caso, la arcilla es conocida como arcilla residual o primaria, y en el segundo como arcilla sedimentaria o secundaria^[3].

Las arcillas son una mezcla de minerales arcillosos y minerales no arcillosos. Los minerales arcillosos son compuestos de silicatos hidratados, cristalinos, que pueden tener cationes intercambiables como: Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} y K^+ entre otros. Generalmente los minerales arcillosos tienen un arreglo cristalino de capas; la capa de sílice está compuesta de átomos de silicio y oxígeno en coordinación tetraédrica (SiO_4^{4-}), y la capa gibsita compuesta de átomos de aluminio y grupos hidroxilo en arreglo octaédrico ($\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$).

En la Figura 1.2 se muestran estas dos unidades estructurales de los minerales arcillosos y la representación de la estructura de la montmorilonita que es un mineral arcilloso formado por dos capas de sílice combinadas con una capa central de gibsita. Este tipo de arreglo es denominado de doble capa o 1:2^[14].

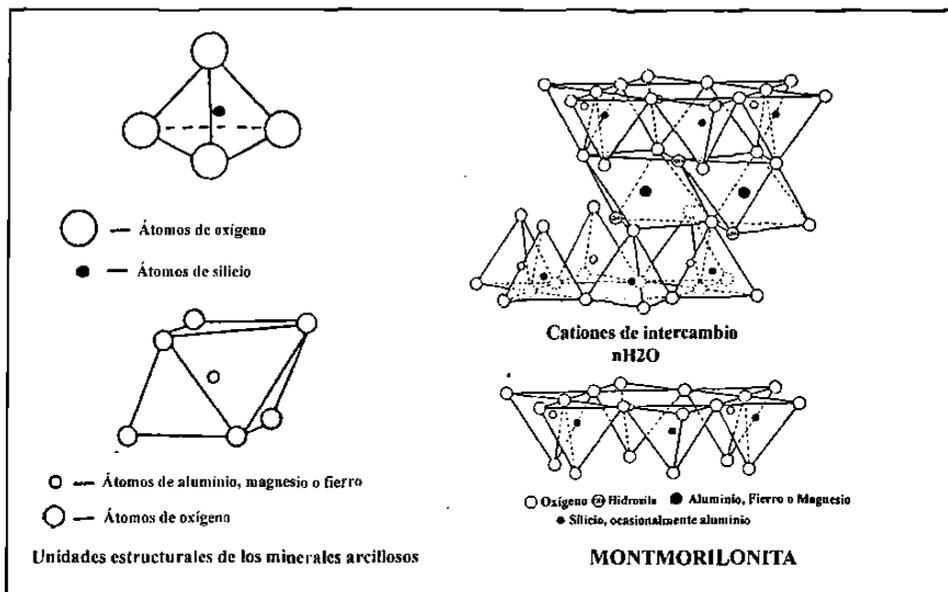


Figura 1.2 Unidades estructurales de los minerales arcillosos y representación esquemática de la estructura de la montmorilonita^[14].

Capítulo 1. Introducción

La manera en la cual las capas se encuentran apiladas es diferente para los diversos tipos de minerales arcillosos, así como la naturaleza de los cationes intercalados en la estructura. En la Tabla 1.3 se enlistan las diferentes composiciones químicas teóricas de algunos minerales arcillosos.

Tabla 1.3 Composición química teórica de algunos minerales arcillosos.

Mineral arcilloso	Estructura	Fórmula química
Caolinita	1:1	$Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$
Haloisita	1:1	$Al_2(Si_2O_5)(OH)_4 \cdot nH_2O$
Montmorilonita	1:2	$M^{+(x+y)}(Al_{2-y}Mg_y)(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$
Ilita	1:2	$K_{0,6}(Mg_{0,2}Fe_{0,3}Al_{1,5})(Al_{0,6}Si_{3,4}O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O$
Vermiculita	1:2	$Mg_{0,3}(Mg,Fe)_3(Al_{1,2}Si_{2,8}O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O$

M^+ = catión monovalente (catión intercambiable), n = número de moléculas de agua entre las capas y $(x+y) = 0,3-0,5$ ^[15].

Las arcillas tienen la propiedad de reaccionar química y reversiblemente con cationes debido al hecho de presentar una carga negativa en su superficie externa, provocada por sustituciones isomórficas dentro del cristal de los minerales arcillosos por ejemplo de Al^{3+} por Mg^{2+} y de Si^{4+} por Al^{3+} y también debido a enlaces rotos de los iones superficiales del cristal^[14] (Figura 1.3).

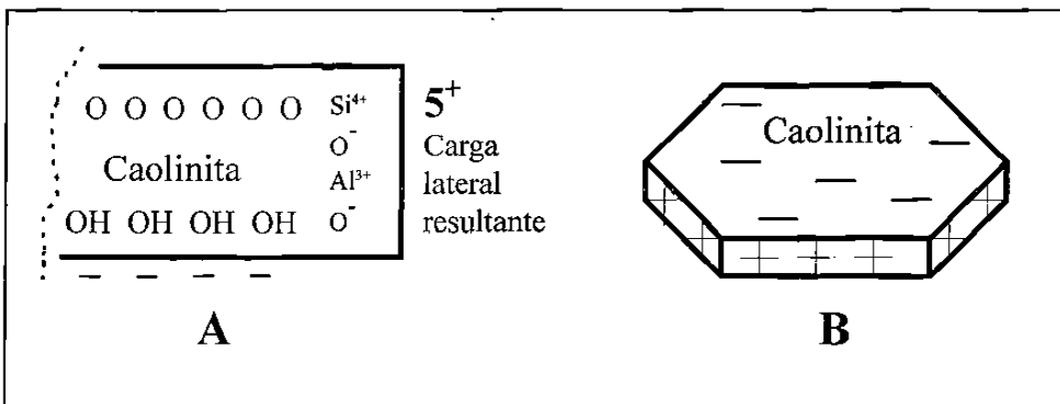


Figura 1.3 Vista lateral (A) y en perspectiva (B) de la distribución de cargas en una partícula de caolinita.

Pero es importante saber que no todos los iones son substituidos con la misma energía ni con el mismo poder iónico y no están ligados a la estructura cristalina por la misma fuerza en todos los minerales arcillosos. Los cationes pueden ser agrupados según una serie de “facilidad de substitución o intercambio”, denominada serie de Hofmeister^[3]: $H^+ > Al^{3+} > Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > NH_4^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$.

Se debe tomar en cuenta que esta serie varía ligeramente para cada mineral arcilloso; y también varía con la concentración de los iones intercambiables, con la concentración de los iones adsorbidos por el mineral, con las dimensiones de los iones y su hidratación, con la naturaleza del anión y con otros factores mas.

1.4.2 Las arcillas comunes y su explotación en México

México es un país con abundantes yacimientos minerales, por eso no es de extrañar que encontremos, a lo largo de todo su territorio, grandes yacimientos de arcillas de cualquier tipo.

Las denominadas arcillas “blancas” o de cocción blanca, llamadas así por su bajo o nulo contenido de fierro, se encuentran principalmente en los estados de Oaxaca, Zacatecas, San Luis Potosí y Aguascalientes. Mientras que las arcillas “rojas” o de cocción roja abundan en los estados de Chihuahua, Tlaxcala y Coahuila^[16]. Estas arcillas son explotadas a cielo abierto y a profundidades mayores a cinco metros.

Para este trabajo nos interesan las arcillas rojas ya que, por su abundancia y bajo costo, son las mas utilizadas en los procesos de fabricación de pisos y azulejos. Siendo estos procesos los candidatos mas viables para la reutilización de las arcillas después de la filtración.

Cabe señalar que en este trabajo utilizamos arcillas de cocción roja originarias de Portugal, pero esto no quiere decir que para la purificación de agua sólo sean útiles estas

Capítulo 1. Introducción

arcillas; al contrario, se deben analizar arcillas mexicanas para hacer también este tipo de tratamiento en nuestro país.

1.5 Objetivos

- ◆ Obtener una completa caracterización de arcillas comunes para utilizarlas como medios filtrantes.
- ◆ Utilizar metariales arcillosos atomizados como medios filtrantes.
- ◆ Evaluar el grado de retención de plomo, níquel y calcio en arcillas.
- ◆ Evaluar el grado de inertización del medio filtrante después de someterlo a un proceso de cocción.

CAPÍTULO 2.
PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materias primas

Para la realización de este trabajo se utilizaron dos arcillas comunes de Portugal, una de la región de Pombal denominada por arcilla ZA-4, y la otra de la región de Aveiro llamada arcilla Negro Campos. Para la comparación de los resultados se utilizó carbón activado para cromatografía de gases de Merck con granulometría de 300 a 500 μm .

2.2 Preparación de los granulados

2.2.1 Atomización

Para llevar a cabo la atomización de las arcillas, éstas tuvieron que ser previamente diluidas y desfloculadas con silicato de sodio (con ajuste de la densidad y viscosidad), tamizadas a malla 140 mesh y posteriormente atomizadas. Las condiciones de atomización ideales para el buen procesamiento de los granulados arcillosos son presentadas en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Condiciones de atomización de las arcillas.

Parámetros	Arcilla ZA-4	Arcilla Negro Campos
Densidad de barbotina (g/cm^3)	1,54-1,55	1,40-1,44
Viscosidad de barbotina (cp)	500-600	410
Diámetro de pulverización (mm)	0,8	0,8
Presión de bombeo (bar)	3	3
Temperatura de atomización ($^{\circ}\text{C}$)	280-290	280-290

Con estas condiciones de procesamiento se pudieron obtener elevadas cantidades de granulados, con elevada reproducibilidad granulométrica.

Todas las atomizaciones de las arcillas ZA-4 y Negro Campos fueron realizadas en el equipo de la Escuela Superior de Tecnología y Gestión, del Instituto Politécnico de Viana de Castelo (Portugal) que consta de un atomizador Dorst tipo D35 con una capacidad de producción máxima de 64 Kg/h (Figura 2.1).

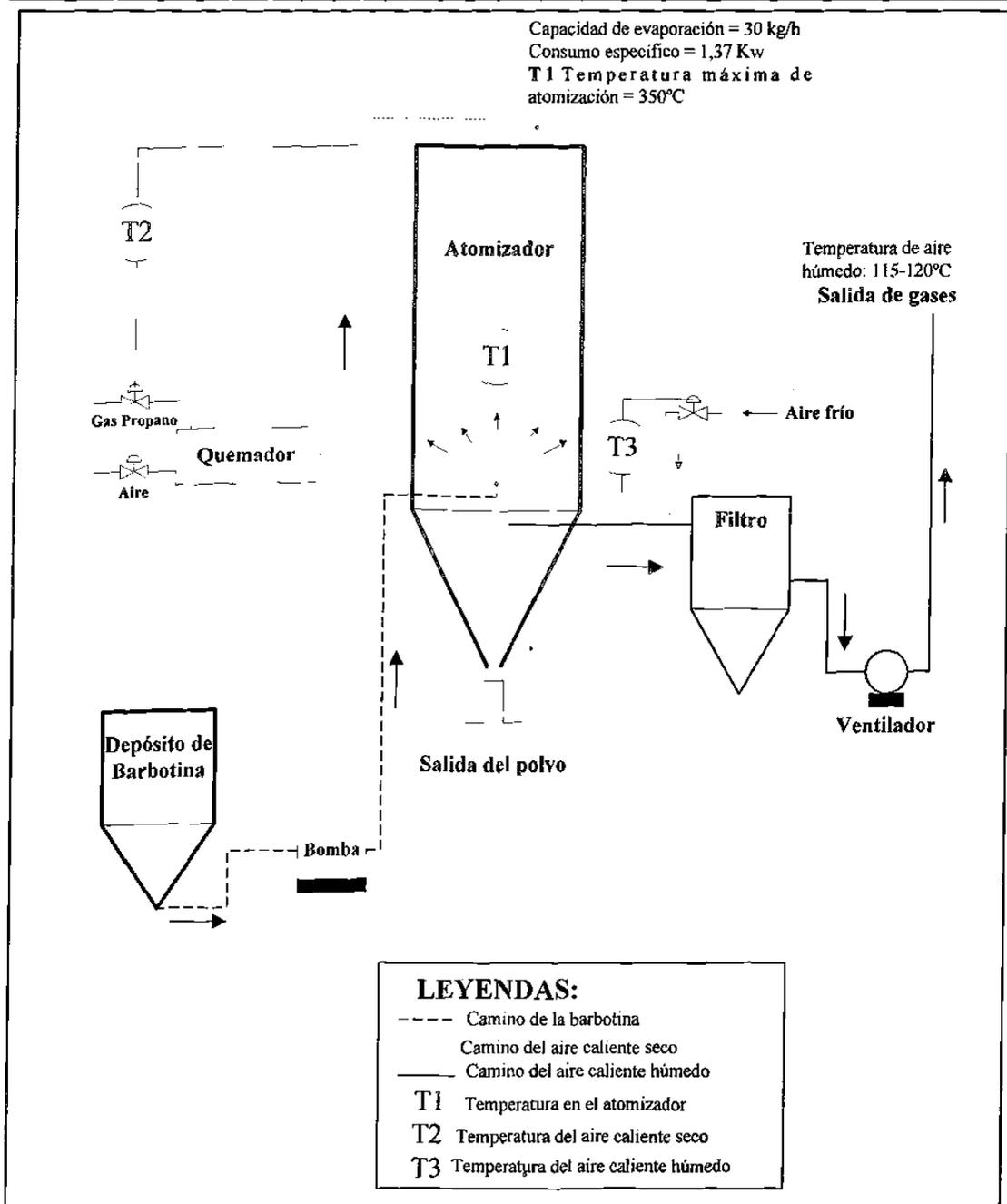


Figura 2.1 Esquema de un atomizador Dorst tipo D35.

2.2.2 Calcinación

Después de atomizados, los polvos arcillosos fueron secados a 110 °C por una hora para posteriormente ser sometidos a un proceso de calcinación a 600 °C durante 2 horas a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min en atmósfera oxidante, en una mufla eléctrica.

2.2.3 Tamización

Los polvos arcillosos después de calcinados fueron tamizados utilizando para ello un conjunto de tamices y un vibrador automático; para cada lote, la tamización se llevó a cabo hasta que el peso del material en cada tamiz fuera constante (aproximadamente 15 minutos). La serie de tamices utilizados fue: 1680/ 1000/ 500/ 420/ 355/ 212 μm . En este trabajo solamente las tres fracciones mas pequeñas fueron usadas en filtración.

2.3 Determinación de la densidad real

Las densidades reales de las arcillas fueron determinadas por el método del picnómetro (50 ml). Los valores obtenidos son los promedios de 3 lecturas. El cálculo fue hecho a partir de la determinación de cuatro pesos: P_1 = peso del picnómetro vacío, P_2 = peso del picnómetro + material seco (a 110 °C durante 1 hora), P_3 = peso del picnómetro + agua destilada, P_4 = peso del picnómetro + material seco + agua destilada.

La densidad del material sólido (ρ_s) está dada por la ecuación:

$$\rho_s = (P_2 - P_1) / [(P_3 - P_1) - (P_4 - P_2)] \quad (2.1)$$

2.4 Determinación de la densidad de empaquetamiento

La densidad de empaquetamiento de los diferentes lechos de granulados arcillosos fue determinada a través de una probeta graduada de 250 ml. Para cada fracción arcillosa fueron pesados 64 g de material (cantidad semejante a la utilizada en el filtro) y se midieron los volúmenes ocupados (V_o) en ml, después de una previa compactación (hasta volumen constante). La densidad de empaquetamiento (D_e) en g/cm^3 está dada por la ecuación:

$$D_e = 64 / V_o \quad (2.2)$$

2.5 Determinación de la velocidad de caída

Para la determinación de la velocidad de caída en agua de las diferentes fracciones de granos arcillosos se utilizó un tubo de acrílico con 4.15 cm de diámetro,

Capítulo 2. Parte experimental

1.5 m de longitud y con dos marcas distanciadas 1 m, situándose la marca superior a 20 cm por debajo del borde superior del cilindro.

Los granos fueron previamente humedecidos y la inserción, con pinza, permitió depositarlos en el eje central de la columna. Ningún grano que cayera en las proximidades de las paredes del tubo fue considerado. Por ese motivo, se introdujeron siempre de 3 a 5 granos al mismo tiempo, seleccionándose sólo uno para cronometrar el tiempo de caída (el que se colocó mas al centro de la columna).

Experimentalmente, la velocidad de caída media fue determinada cronometrando el tiempo de caída de 20 granos, en agua a temperatura ambiente (normalmente a 23-24 °C).

2.6 Determinación de la resistencia al lavado

En los ensayos de resistencia al lavado de los granulados arcillosos, una determinada cantidad de la fracción seleccionada (1 g) fue colocada en una columna de acrílico con 65 cm de altura. El material fue fluidizado con agua y aire comprimido (en contra corriente) hasta que todos los granos estuvieran en movimiento (Figura 2.2).

A la salida de la columna de acrílico, el agua se pasó por una red tamiz (con granulometría inferior a la de los granos, 115 μm) de manera tal que ninguno de los granos saliera de la cámara de ensayo.

Para cada ensayo, los granulados fueron previamente lavados y secados en estufa a 110 °C, durante 1 hora. El ensayo de lavado fue operado continuamente durante 100 horas. Al final del ensayo se pesó nuevamente el material y se calculó el porcentaje de material perdido (después de un secado previo a 110 °C, durante 1 hora).

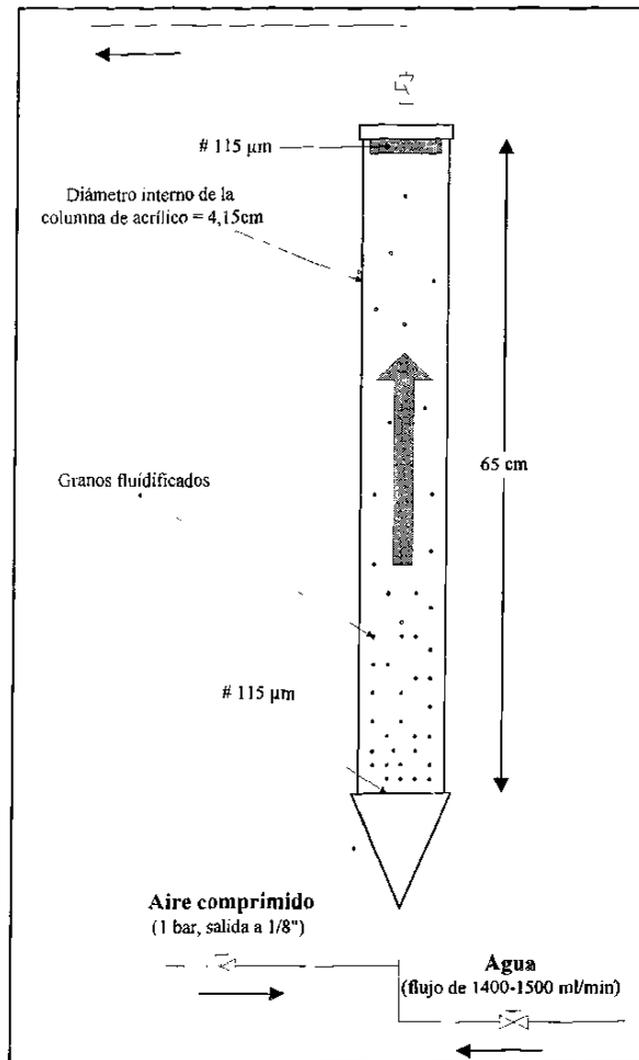


Figura 2.2 Esquema del montaje para los ensayos de resistencia al lavado.

2.7 Ensayos de filtración

El equipo utilizado en todas las pruebas de filtración consta de una cámara filtrante cilíndrica con 4,15 cm de diámetro interno y una altura de 4,8 cm, un manómetro de columna de agua para medición de la presión entre la entrada y salida del filtro, y un embudo con capacidad de 3 litros (colocado a 90 cm de altura de la entrada del filtro). En la base de la cámara de filtración existe una red con 115 µm de abertura de malla, fijada por presión de un cono enroscado contra la base de la cámara, que tiene como objetivo soportar el lecho filtrante. El enlace entre estos componentes es hecho por

2.7.1 Velocidad de filtración

La regulación de la velocidad de filtración para cada ensayo fue hecha indirectamente por la variación de la presión en el filtro (indicada por un manómetro de columna de agua), tomando en cuenta que ésta depende de la granulometría media de los granulados utilizados.

Con la medición de la velocidad de flujo de agua en ml/min, fue posible convertir esta velocidad en m³/h; y dividiendo este valor por el área del filtro ($1,352 \times 10^{-3}$ m²) pudimos obtener la velocidad de filtración en m/h.

Todos los ensayos de filtración fueron hechos a las velocidades de 0,44 m/h y 4,43 m/h; es decir, se experimentaron condiciones de filtración rápida y filtración lenta. Esto con la intención de comparar la eficiencia de filtración de las arcillas en los dos tipos de filtración.

2.7.2 Filtración de iones metálicos

Todas las filtraciones de los iones metálicos fueron realizadas con 64 g de arcilla y 36 g en el caso del carbón activado. La concentración inicial de los iones en solución varió entre 10 y 10.000 ppm.

El procedimiento utilizado para llevar a cabo la eliminación de iones metálicos por filtración fue el siguiente:

- 1) antes de cada ensayo de filtración se lavó bien todo el montaje (Figura 2.3), primero con agua de la llave y después con agua destilada;
- 2) se llenó la cámara de filtración con el material granulado a probar, previamente lavado con agua destilada y seco a 110 °C durante 1 hora;
- 3) se preparó una solución del contaminante con una concentración inicial dada (C_0). La preparación de esa solución se hizo con agua destilada, obtenida a partir de un sistema FistreemTM CyclonTM Still;

Capítulo 2. Parte experimental

- 4) enseguida se hicieron pasar, a través del filtro, 100 ml de la solución del contaminante a la velocidad de filtración determinada (100 ml/min ó 4,43 m/h y 10 ml/min ó 0,44 m/h);
- 5) posteriormente se adicionaron 0,5 ml de HNO_3 a la solución efluente para evitar la eventual precipitación de los iones metálicos en la solución antes de su análisis;
- 6) y por último se analizó la solución efluente para determinar la concentración del contaminante (C) después de la filtración, mediante la técnica de espectroscopía de plasma por acoplamiento inducido (Jobin Yvon referencia JY70 Plus), cuyo límite inferior de detección es de 10 ppb.

Las soluciones de los iones de plomo, níquel y calcio fueron preparadas a partir de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ respectivamente.

2.7.3 Filtros estratificados

Los ensayos con filtros estratificados se realizaron con 32 g de arcilla y 15,2 g de carbón activado. Estas cantidades se ajustaron para tener la mitad de la longitud del filtro con un material y la otra mitad con otro material diferente o diferente granulometría. Ambos materiales fueron separados con una red de 115 μm de abertura de malla.

Siguiendo el mismo procedimiento descrito en la sección 2.7.2, se filtraron soluciones de plomo y níquel de concentración inicial aproximada a 1.000 ppm y con una velocidad de filtración de 4,43 m/h.

2.8 Inertización de los granulados después de la filtración

Después de la utilización de los granulados arcillosos como material filtrante, se tomaron muestras de 4 g de material para ser prensadas a 5.000 Kg y 2.000 Kg para ZA-4 y Negro Campos respectivamente, en una prensa unidireccional; de esta manera se obtuvieron pastillas cilíndricas con cerca de 30 mm de diámetro y 2 mm de altura. Dichas muestras fueron cocidas en una mufla eléctrica a 1050 °C en el caso de Negro Campos y a 1140 °C para ZA-4, en atmósfera oxidante (aire) a una velocidad de

Capítulo 2. Parte experimental

calentamiento de 12 °C/min. Las diferentes condiciones de prensado y cocción de ambas arcillas se debió a que estos materiales tienen diferentes características físicas y químicas. Todo esto se llevó a cabo con la intención de simular la reutilización de los granulados contaminados como productos cerámicos tradicionales de barro rojo.

Después de la cocción se evaluó el grado de inertización de los iones metálicos capturados en la arcilla durante la filtración, determinando la cantidad de contaminante residual en su interior. Para ese efecto se disolvieron las muestras en las siguientes soluciones ácidas:

- a) agua regia: 3 ml de HNO₃ concentrado + 2 ml de HCl concentrado (para determinar la cantidad de material susceptible de lixiviación);
- b) 5 ml de HF concentrado + 3 ml de HNO₃ concentrado + 2 ml de HCl concentrado y enseguida 3 ml de HCl concentrado (para disolver la muestra completamente).

Aunque después de la disolución todavía existía residuo sólido arcilloso, la solución ácida fue evaporada lentamente (a 80 °C durante 24 horas). La disolución final se obtuvo con 10 ml de HNO₃ (4M) caliente y una posterior aforación a 50 ml.

El análisis de las concentraciones de los iones contaminantes en las soluciones obtenidas por disolución completa de las muestras, fue hecha por espectroscopía de plasma por acoplamiento inducido; y la comparación de estos resultados con los valores de eliminación por filtración (porcentaje de contaminante retenido) permitieron estimar el grado de inertización conseguido.

2.9 Técnicas auxiliares

Fueron varias las técnicas utilizadas en la caracterización de las arcillas y de los diferentes tipos de granulados. La referencia de los equipos así como algunas de las condiciones de los ensayos son presentadas a continuación:

Capítulo 2. Parte experimental

- i. *Difracción de rayos x* (Diffractómetro Rigaku Geigerflex, con radiación K_{α} de cobre y filtro de níquel), mediante la cual se determinó la composición mineralógica de las arcillas.
- ii. *Fluorescencia de rayos x* (Espectrómetro Philips X'Unique II) utilizada para la cuantificación de la composición química de las arcillas.
- iii. *Análisis dilatométrico* (Dilatómetro Linseis L75 con portamuestras de alúmina) realizados a una velocidad de calentamiento de 5 K/min, para la determinación de la variación dimensional de las arcillas durante la cocción.
- iv. *Análisis térmico diferencial y gravimétrico* (ATD-ATG) realizados en un equipo Netzsch (STA 409 EP). Los ensayos fueron efectuados hasta 1100 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. El ATD permitió determinar la localización y el tipo de reacciones (endotérmicas y exotérmicas) ocurridas en las muestras arcillosas cuando son calentadas, mientras que, simultáneamente el ATG evaluó el porcentaje de pérdida de peso de las muestras.
- v. *Superficie específica*, estimada por el método BET (Gemini II 2370 Micromeritics Instrument Corporation) a través del cual se evaluó el área superficial disponible de los granulados arcillosos y del carbón activado utilizados en la filtración.
- vi. *Potencial zeta*, fue determinado en un analizador electrocinético (Zetasiser 4) para diferentes valores de pII, mediante los cuales se logró estimar el comportamiento electrostático de los granulados. Se analizaron las dos arcillas crudas y después de calcinadas a 600 °C, y el carbón activado.
- vii. *Microscopía electrónica de barrido*, realizada en un aparato Hitachi S-4100 para la observación de la microporosidad interna de los diferentes granulados.

CAPÍTULO 3.
CARACTERIZACIÓN DE LAS ARCILLAS
Y DE LOS GRANULADOS ATOMIZADOS

3.1 Análisis de las arcillas por difracción y fluorescencia de rayos x

En la Figura 3.1 se muestran los difractogramas de la arcilla Negro Campos cruda y calcinada a 400 °C.

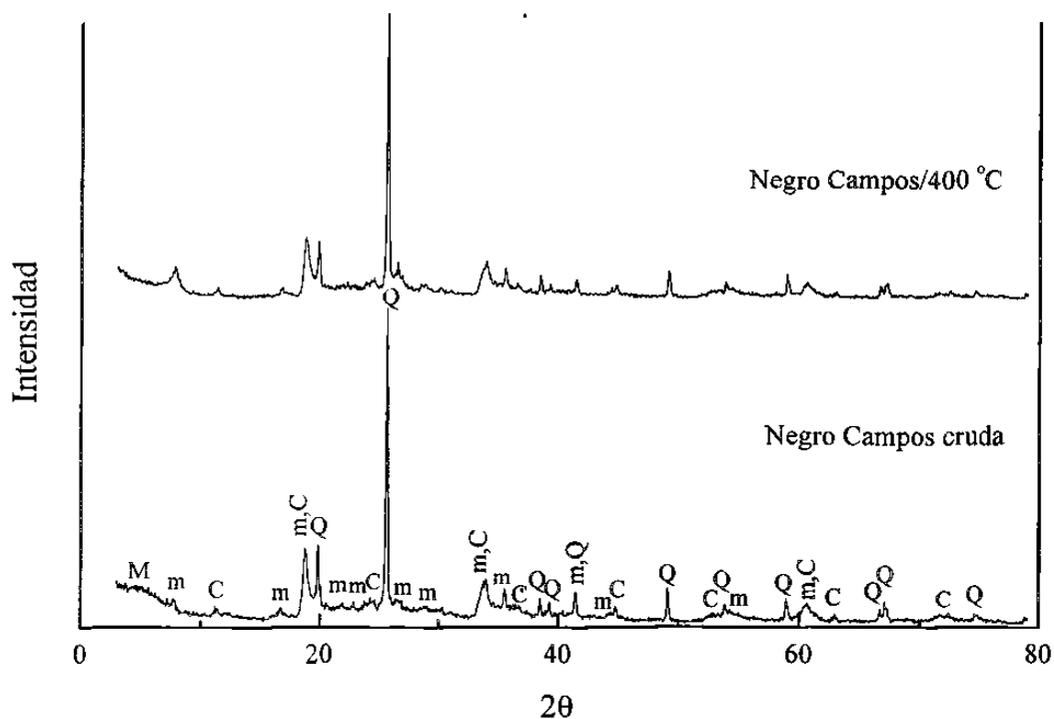


Figura 3.1 Difracción de rayos x de la arcilla Negro Campos cruda y calcinada a 400 °C (M= montmorilonita, m= muscovita, Q= cuarzo y C= caolinita).

Como se puede apreciar en las difracciones, la arcilla está compuesta por cuarzo y tres minerales arcillosos: montmorilonita, muscovita y caolinita. Para tratar de confirmar la existencia de montmorilonita, se calcinó una muestra de arcilla a 400 °C ya que a esta temperatura la montmorilonita se deshidrata y por lo tanto desaparece la banda característica de esta fase.

Capítulo 3. Caracterización de las arcillas y de los granulados atomizados

M.J.P. Ribeiro^[13] reporta que la arcilla ZA-4 está constituida también por montmorilonita, cuarzo, caolinita e ilita. Con esta información podemos decir que ambas arcillas tienen cierto grado de plasticidad debido a la presencia de montmorilonita principalmente; sin embargo Negro Campos es más plástica.

En la Tabla 3.1 se presentan los resultados obtenidos del análisis químico por fluorescencia de rayos x. Estos resultados nos dan un indicio de que Negro Campos tiene menor SiO₂ libre ya que tiene mayor porcentaje de Al₂O₃ que la arcilla ZA-4 (estos resultados serán comprobados con otros análisis presentados más adelante); y esto aunado al mayor porcentaje de Na₂O provoca que la arcilla Negro Campos sea más fácil de fundir.

Como la arcilla Negro Campos presenta un color más oscuro después de su cocción en atmósfera oxidante, esperábamos que tuviera mayor porcentaje de Fe₂O₃, pero los resultados nos dicen lo contrario. En este caso debemos resaltar que el análisis de Negro Campos es solamente semicuantitativo y por lo tanto surgieron estas incongruencias que se deberán esclarecer en un análisis posterior.

Tabla 3.1 Análisis químico por fluorescencia de rayos x.

Arcilla	Na ₂ O (%)	MgO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)	K ₂ O (%)	CaO (%)	TiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MnO (ppm)
ZA-4*	0,16	1,43	19,66	67,66	0,06	3,51	0,46	1,00	6,03	278
Negro Campos	0,4	0,6	21,1	73,0	---	1,6	---	0,6	1,7	70

*Valores reportados por Ribeiro^[13].

3.2 Análisis térmicos

3.2.1 Análisis dilatométricos

Las gráficas de los análisis dilatométricos de las arcillas ZA-4 y Negro Campos son presentadas en la Figura 3.2. En estas gráficas se aprecia perfectamente que la arcilla

Capítulo 3. Caracterización de las arcillas y de los granulados atomizados

Negro Campos comienza a sinterizarse antes que la arcilla ZA-4, y por lo tanto Negro Campos presenta un porcentaje de contracción mucho mayor que ZA-4 a la misma temperatura (1050 °C).

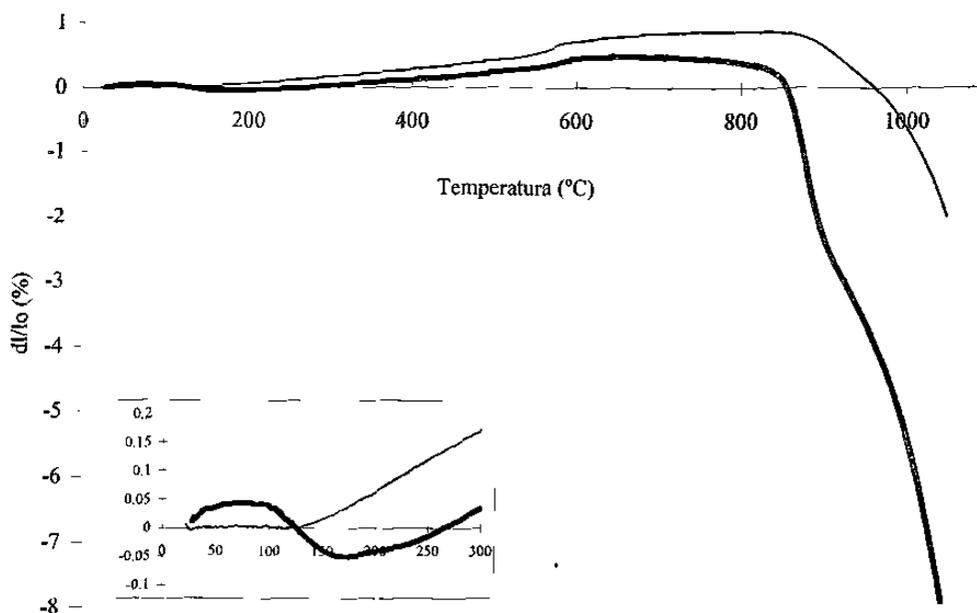


Figura 3.2 Análisis térmico dilatométrico de las arcillas ZA-4 y Negro Campos (— ZA-4 y — Negro Campos). Ampliación de 0-300 °C en la esquina inferior izquierda.

Otro dato importante es la pequeña inflexión negativa de la curva dilatométrica entre las temperaturas de 100 °C y 200 °C, la cual es mas notoria para Negro Campos. Esta inflexión es debida a la mayor cantidad de montmorilonita en la arcilla Negro Campos, ya que dicha inflexión es característica de este tipo de mineral arcilloso y es provocada por la salida de agua existente entre las capas del mineral.

Además, la inflexión expansiva entre 500 °C y 600 °C es atribuida a la transformación de α -cuarzo en β -cuarzo lo cual confirma el mayor porcentaje de cuarzo libre en la arcilla ZA-4 ya que dicha expansión es mayor para esta arcilla, y este resultado está de acuerdo con el análisis químico.

3.2.2 Análisis térmico diferencial (ATD) y gravimétrico (ATG)

En la curva de análisis térmico diferencial de la arcilla Negro Campos podemos observar tres picos endotérmicos y uno exotérmico (Figura 3.3).

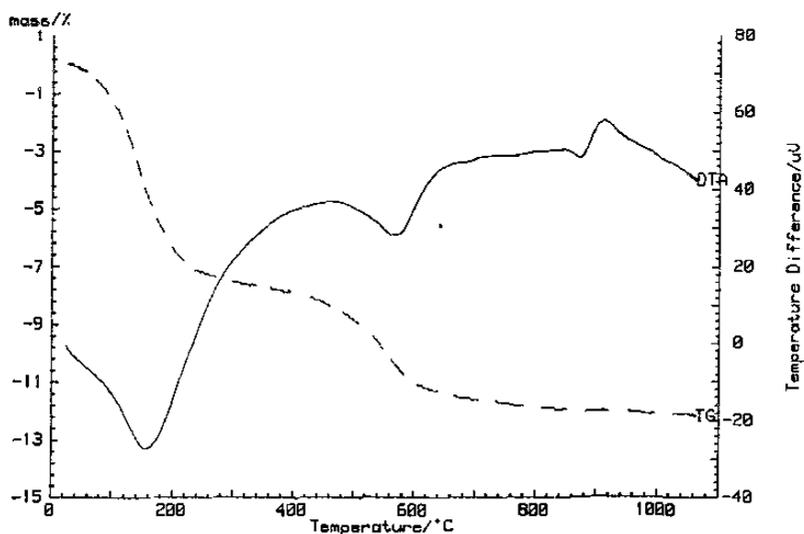


Figura 3.3 Gráfica de análisis térmico diferencial (— DTA) y gravimétrico (· · · TG) para la arcilla Negro Campos.

La primera reacción endotérmica está acompañada de una pérdida de peso del material de aproximadamente 7%; esta reacción se lleva a cabo entre 100 °C y 200 °C, y es provocada por la salida de agua de hidratación que se encuentra intercalada entre las capas de la estructura de los minerales arcillosos .

La última pérdida de peso del material se obtiene entre las temperaturas de 500 °C y 600 °C; esta pérdida de peso es provocada por la liberación de los grupos hidroxilo (agua de constitución) que causa la destrucción estructural de los minerales arcillosos. Esta pérdida de agua es detectada en un pico endotérmico en la curva térmico diferencial.

El otro pico endotérmico es detectado en las temperaturas de 800-900 °C, este pico probablemente es causado por la descomposición de CaCO_3 libre que se encuentra

Capítulo 3. Caracterización de las arcillas y de los granulados atomizados

como impureza en la arcilla. Y aunque la descarbonatación del CaCO_3 produce pérdida de peso, la cantidad de éste debe ser tan pequeña que no es detectada en la curva termo gravimétrica.

Entre 900 °C y 1000 °C se detecta una reacción exotérmica característica del rearreglo estructural de los minerales arcillosos para formar la fase tipo mulita. Esta reacción se observa perfectamente para la arcilla Negro Campos, mientras que para ZA-4 no ocurre lo mismo (ver Figura 3.4). Con esto se confirma que en la arcilla Negro Campos el porcentaje de minerales arcillosos es mayor.

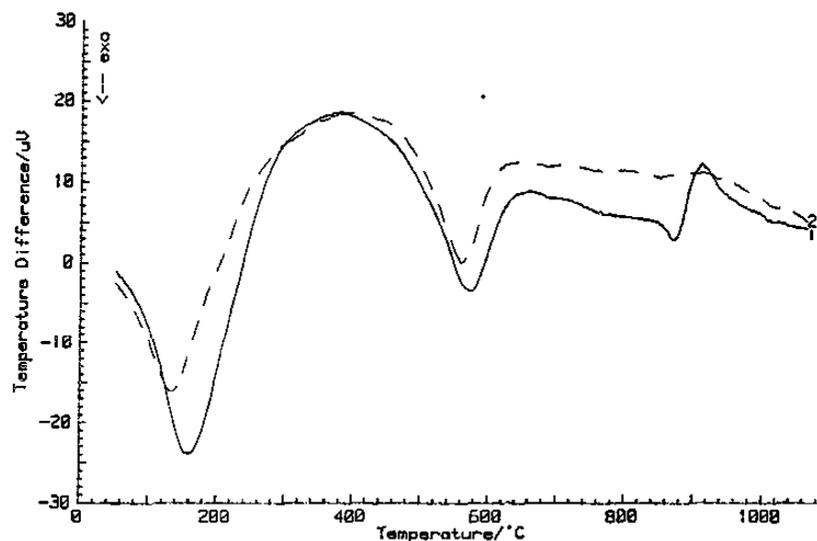


Figura 3.4 Curvas de análisis térmico diferencial para las arcillas Negro Campos (— 1) y ZA-4 (· · · 2).

En la Figura 3.5 se hace una comparación de las curvas de termogravimetría de las dos arcillas; en ésta se puede observar que ambas arcillas tienen un comportamiento muy similar, sólo que la arcilla Negro Campos presenta mayor porcentaje de pérdida de peso total provocada por la mayor cantidad de montmorilonita presente en esta arcilla. Estos resultados confirman los obtenidos por difracción de rayos x y análisis dilatométrico.

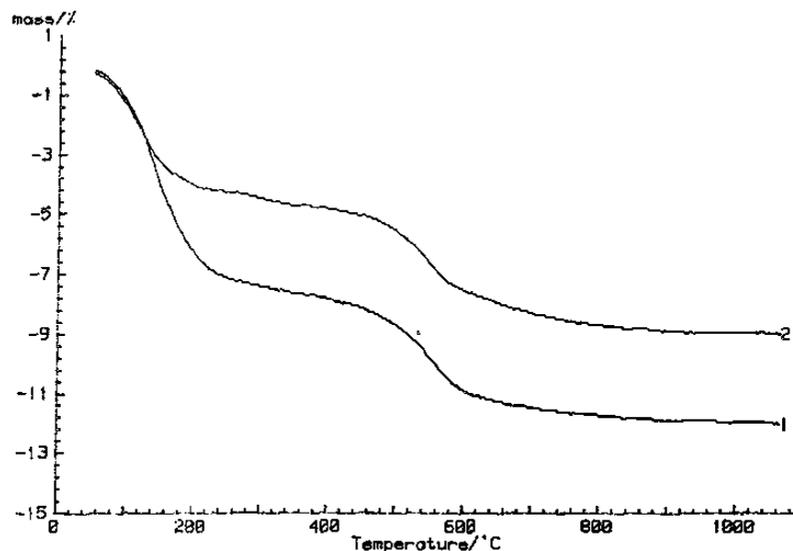


Figura 3.5 Gráfica de análisis termogravimétrico de las arcillas Negro Campos (1) y ZA-4 (2).

3.3 Potencial zeta

Para conocer el potencial electrostático de las arcillas (crudas y calcinadas a 600 °C) y del carbón activado, evaluamos el potencial zeta de estos materiales a diferentes valores de pH (ver Figura 3.6).

En esta gráfica se puede observar que las arcillas aún calcinadas conservan su potencial electrostático negativo, en todo el rango de pH medido, el cual es característico de la naturaleza de las cargas de estos materiales.

Capítulo 3. Caracterización de las arcillas y de los granulados atomizados

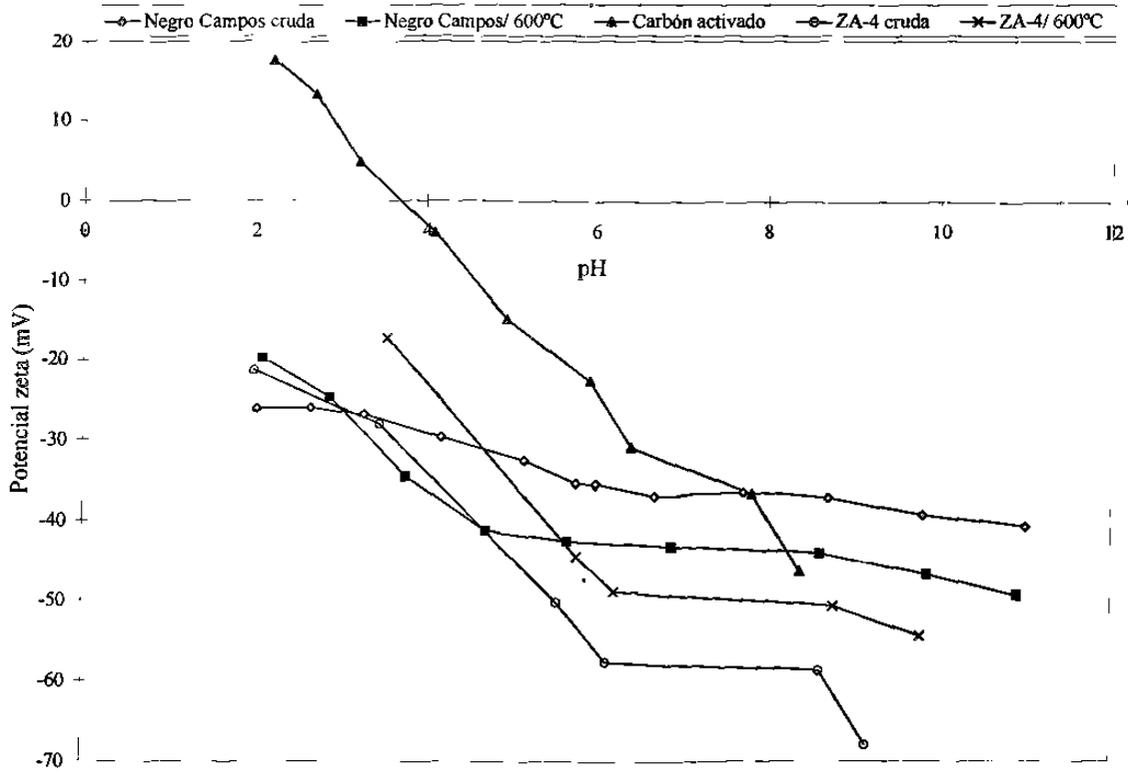


Figura 3.6 Variación del potencial zeta en función del pH, para las arcillas (crudas y calcinadas) y el carbón activado.

También podemos ver que la arcilla ZA-4 tiene un potencial zeta mayor (en valor absoluto) que la arcilla Negro Campos, y aún más en comparación con el carbón activado. Con estos datos podríamos suponer que ZA-4 retendrá mayor cantidad de metales pesados por efecto electrostático. Pero como veremos más adelante, la arcilla Negro Campos será la que de mejores resultados de retención; ya que el potencial electrostático no tiene gran influencia en el proceso de filtración.

Otra observación importante es el comportamiento electrostático de la arcilla Negro Campos, la cual cuando es calcinada a 600 °C tiene un potencial mayor (en valor absoluto) que la arcilla sin calcinar, para valores de pH entre 4 y 12. A valores de pH menores a 3 el comportamiento se invierte, siendo más negativo el potencial de la arcilla cruda.

Aparentemente el comportamiento electrostático de Negro Campos no es normal; ya que M.J.P. Ribeiro^[13] reporta que las arcillas ZA-4 y Taveiro presentan potenciales mayores (en valor absoluto) estando crudas, y el potencial va disminuyendo en valor absoluto al aumentar la temperatura de calcinación. Sin embargo, después de repetidos análisis llegamos a la conclusión que ese comportamiento es característico de la arcilla Negro Campos, aunque por ahora no podemos explicar la causa.

3.4 Distribución granulométrica de los granulados atomizados

Los granulados atomizados y después de calcinados a 600 °C, fueron tamizados para obtener fracciones granulométricas que nos pudieran dar resultados interesantes en términos de filtración de agua. Como ya se mencionó en la sección 2.2.3, las fracciones granulométricas obtenidas fueron las siguientes: 1680-1000 μm , 1000-500 μm , 500-420 μm , 420-355 μm y 355-212 μm .

La morfología de las fracciones granulométricas de ambas arcillas fue observada mediante una lupa Nikon SMZ-2T con sistema de microfotografía HFX-DX. En las Figuras 3.7 a 3.11 se pueden apreciar algunas imágenes de las diferentes fracciones granulométricas.

Las observaciones mas importantes que pudimos hacer en dichas fracciones son las siguientes: las fracciones mayores (1680-1000 μm y 1000-500 μm) están constituidas por aglomerados de granos pequeños, como los presentados en la Figura 3.7. Por el contrario, las fracciones mas finas están compuestas mayoritariamente de granos individuales (ver Figura 3.8 y 3.9).

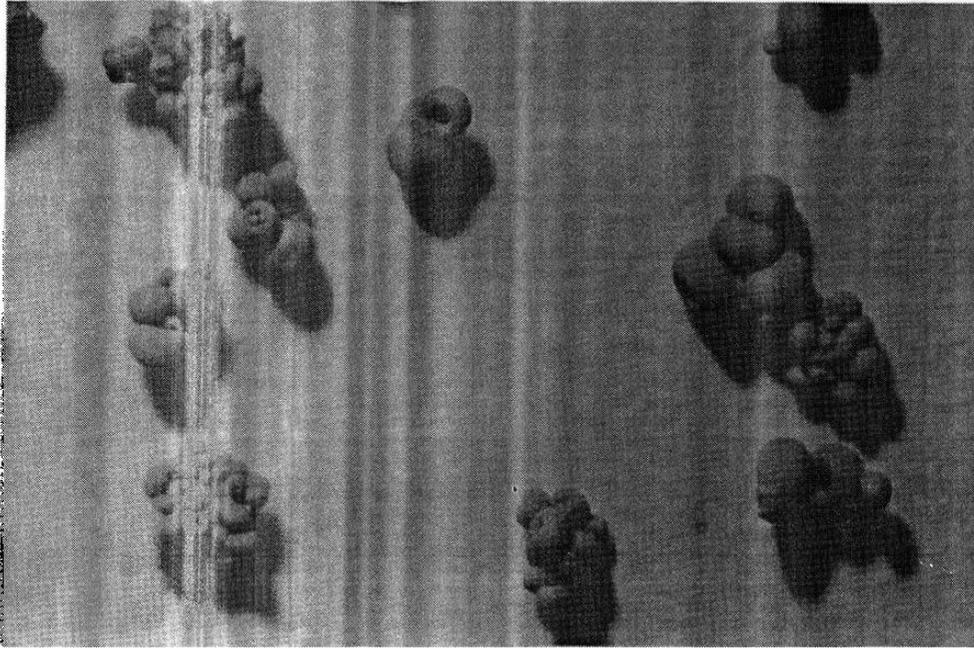


Figura 3.7 Imagen fotográfica de la arcilla Negro Campos con fracción granulométrica de 1000-500 μm (ampliación 22x).

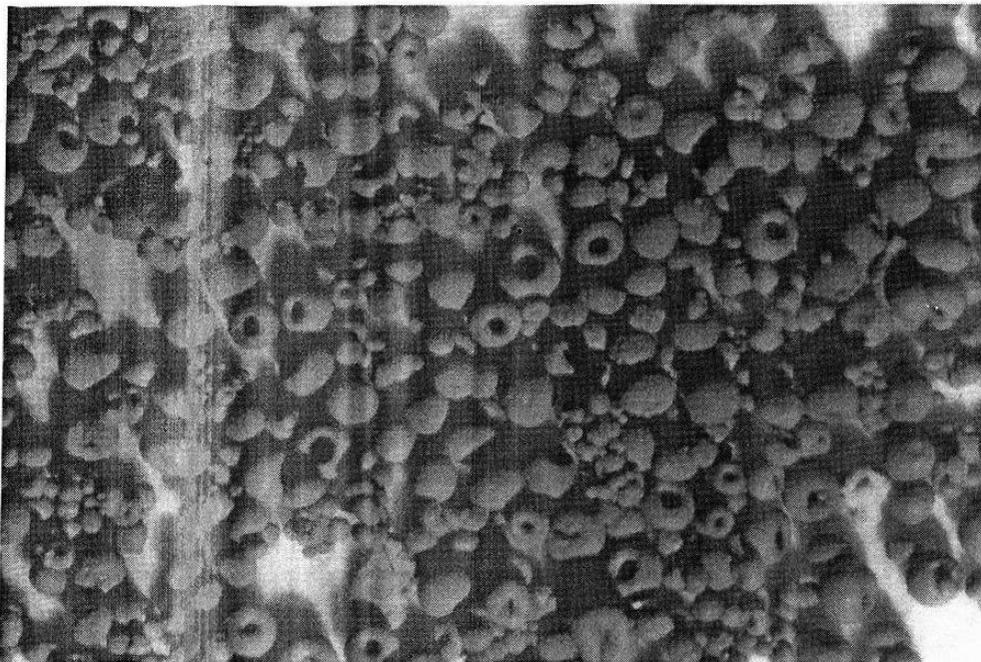


Figura 3.8 Fotografía de los granulados entre 420-355 μm de la arcilla Negro Campos (ampliación 22x).

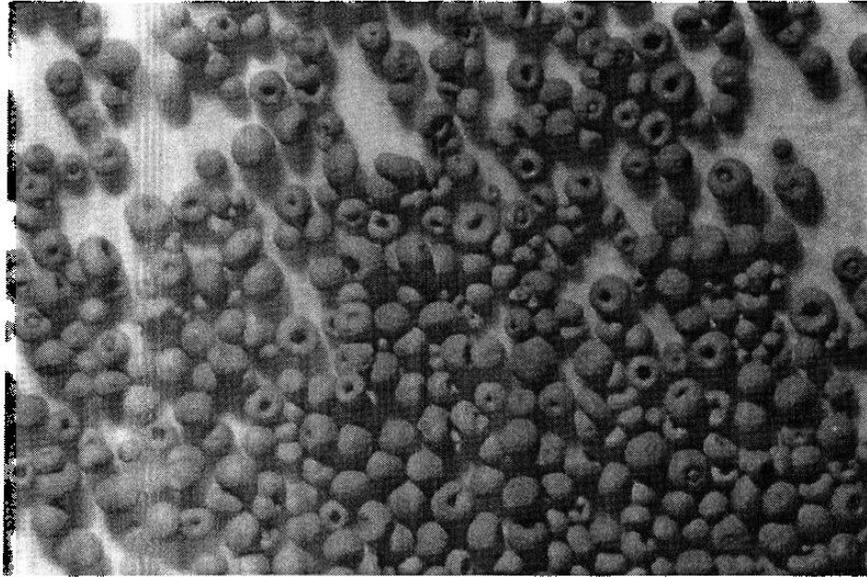


Figura 3.9 Imagen fotográfica de la fracción granulométrica de 355-212 μm de la arcilla ZA-4 (ampliación 22x).

Otra observación muy importante y característica de los granulados atomizados es que presentan un orificio central que en la mayoría de los granos se encuentra cerrado en un extremo; este orificio o cavidad central es muy importante ya que aumenta el área superficial disponible para la filtración (Figuras 3.10 y 3.11).

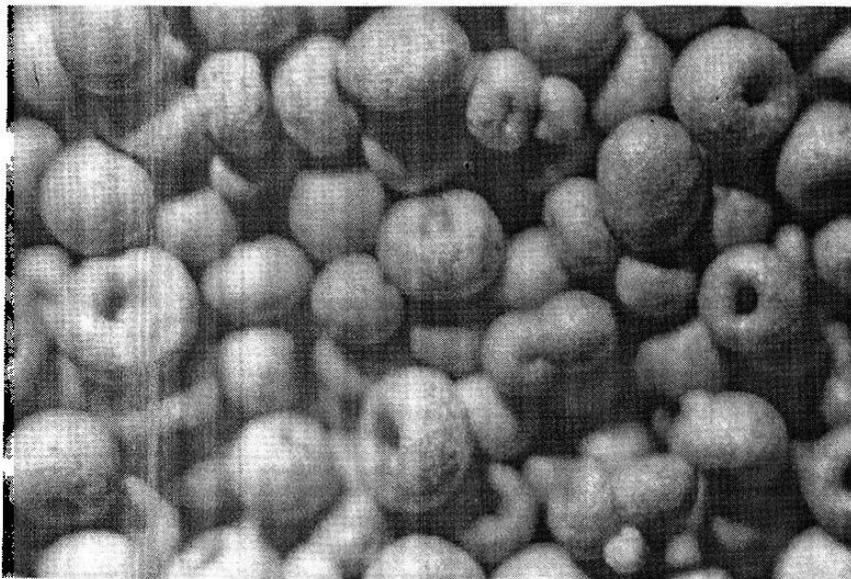


Figura 3.10 Fotografía de los granulados de la arcilla ZA-4 cuya fracción granulométrica es de 355-212 μm (ampliación 65x).

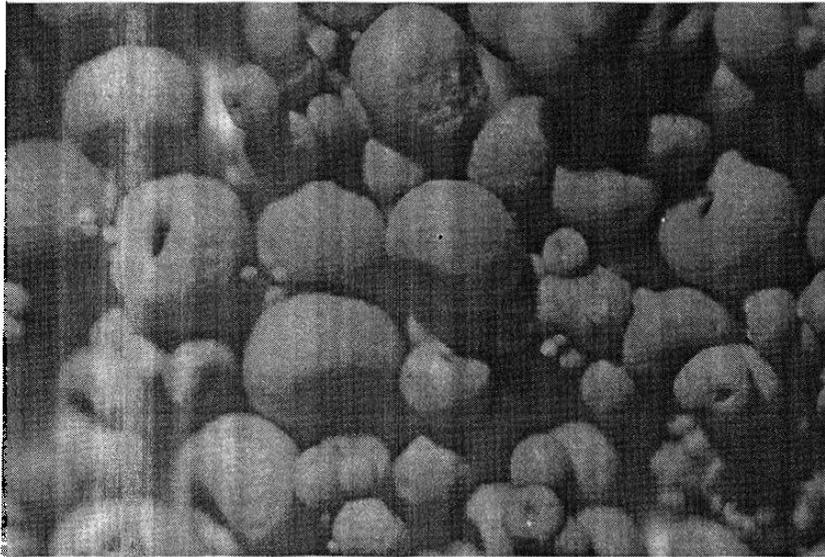


Figura 3.11 Imagen fotográfica de los granulados entre 355-212 μm de la arcilla Negro Campos (ampliación 65x).

Además se puede apreciar que los granos individuales no son esféricos ya que se encuentran achatados en los ejes perpendiculares al eje de la cavidad central.

3.5 Esfericidad de los granulados

Para obtener la esfericidad de los granulados fue necesario medir la velocidad de caída de los granos individuales como se explicó en la sección 2.5. Los resultados obtenidos para cada una de las fracciones granulométricas son presentados en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2 Resultados de la velocidad de caída de los granos atomizados (en mm/s).

Fracción granulométrica (μm)	ZA-4/600 °C	Negrò Campos/ 600 °C	Carbón activado
500-420	41,3*	36,84	-----
420-355	34,6*	31,38	18,20
355-212	21,75	22,38	-----

*Valores reportados por M.J.P. Ribeiro^[13].

Si un granulado es esférico caerá con mayor velocidad porque al caer sigue una trayectoria recta, mientras que un granulado ovalado cae siguiendo una trayectoria en zigzag provocada por su forma no esférica.

Como se puede apreciar en la Tabla 3.2, los granulados de la arcilla ZA-4 tienen una mayor velocidad de caída que los de la arcilla Negro Campos; y esto es un indicador de que la arcilla ZA-4 tiene mayor esfericidad.

En cambio, como también se verá más adelante, el carbón activado es el más esférico de los tres materiales pero además es el que presenta menor velocidad de caída. Aparentemente esto es contradictorio, mas no es así; ya que en este caso predomina fuertemente el factor densidad, el cual es menor para este material (ver sección 3.8).

A partir de los resultados de la Tabla 3.2 es posible calcular el diámetro hidráulico de las partículas (d_h), que es el diámetro hidráulico equivalente al de una esfera, utilizando la ecuación (1.1)^[2]. Para obtener este dato es necesario conocer el valor del número de Reynolds o Re que de acuerdo con Ives^[2] se puede obtener a partir de la curva de Camp (Figura 3.12) siempre que se conozca el coeficiente adimensional C_D/Re . Este coeficiente puede ser calculado aplicando la teoría de la sedimentación a regímenes de transición para obtener la ecuación:

$$C_D / Re = [4 g (\rho_s - \rho) \mu] / 3 \rho^2 Uq^3 \quad (3.1)$$

en donde g es la aceleración de la gravedad (9.81 m/s^2), ρ_s es la densidad del material y C_D es el coeficiente de arrastre de las partículas.

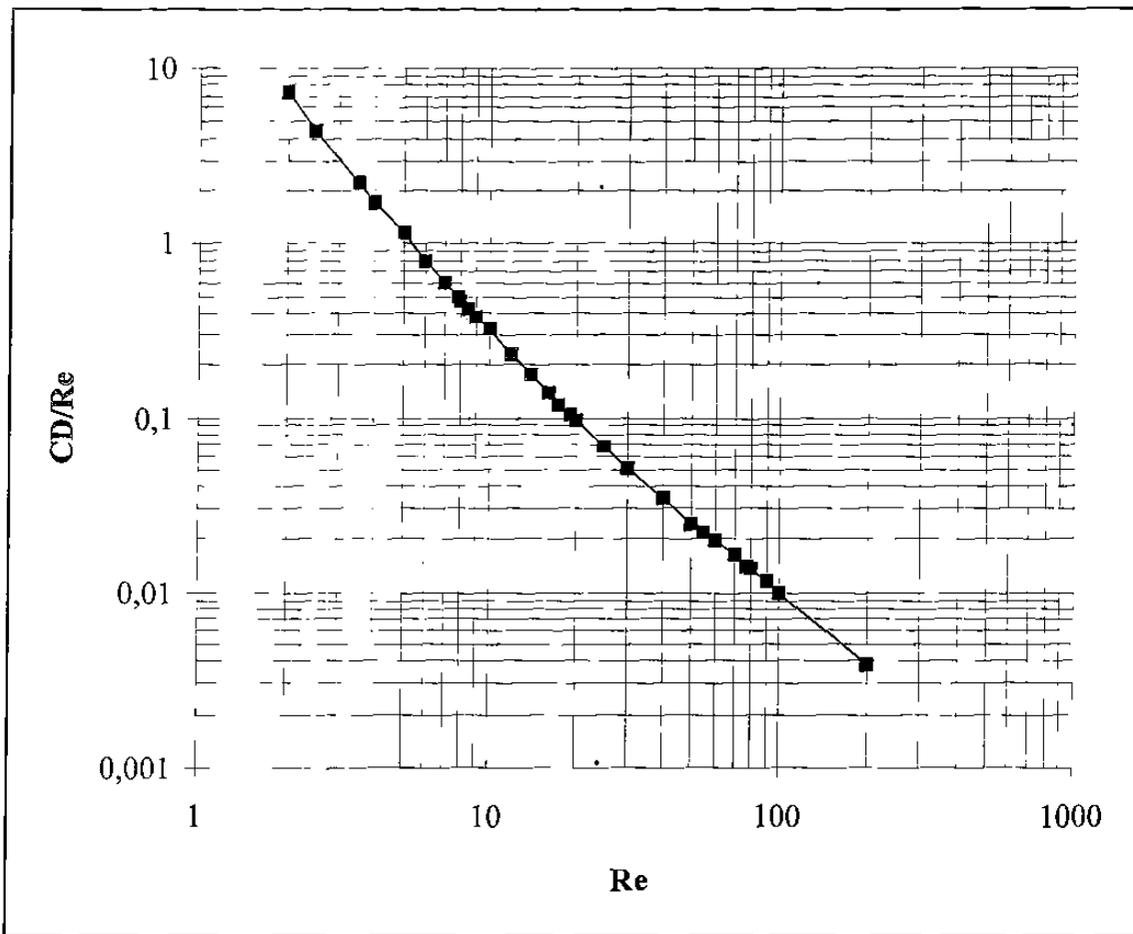


Figura 3.17 Curva de Camp que representa el coeficiente C_D / Re en función del número de Reynolds (Re).

Y la esfericidad (Ψ) según Ives^[2] se calcula a partir de la ecuación:

$$\Psi = d_h / d_m \tag{3.2}$$

siendo d_m el diámetro medio de la tamización (en cm) y d_h en cm (ver anexo A).

En la Tabla 3.3 se muestran los resultados obtenidos para cada una de las fracciones granulométricas de las dos arcillas estudiadas.

Capítulo 3. Caracterización de las arcillas y de los granulados atomizados

Tabla 3.3 Resultados de el coeficiente C_D/Re , Re , d_h y Ψ para las arcillas ZA-4 y Negro Campos.

Fracción (μm)	ZA-4/600 °C				Negro Campos/600 °C			
	C_D/Re	Re	d_h (mm)	Ψ	C_D/Re	Re	d_h (mm)	Ψ
500-420	0,298*	10,5*	0,2323*	0,5050*	0,403	8,75	0,2170	0,4717
420-355	0,507*	7,7*	0,2034*	0,5250*	0,652	6,67	0,1942	0,5013
355-212	2,04	3,7	0,1554	0,5481	1,798	3,77	0,1538	0,5424

* Valores calculados por M.J.P. Ribeiro^[13].

Para la fracción 420-355 μm del carbón activado obtuvimos los siguientes valores: $C_D/Re = 1,52$; $Re = 4,5$; $d_h = 0,2259$ mm y $\Psi = 0,5829$.

Como se puede apreciar en la anterior tabla, los granulados de la arcilla ZA-4 son ligeramente mas esféricos que los de la arcilla Negro Campos; esto es causado porque las condiciones de atomización fueron casi las mismas para las dos arcillas, cuando debimos utilizar una temperatura de atomización mayor para la arcilla Negro Campos por tener mayor porcentaje de agua adsorbida. Es por ello que obtuvimos mayor cantidad de aglomerados y aglomerados de menores dimensiones (Figura 3.15) para la arcilla Negro Campos. En cambio el carbón activado presenta granulados individuales y con dimensiones mas uniformes, razón por la cual presenta mayor esfericidad que las arcillas.

También se observa que, para las fracciones arcillosas, la esfericidad disminuye al aumentar el tamaño de los granos; esto se debe a que las fracciones granulométricas mayores están compuestas de aglomerados (partículas constituídas por un conjunto de granos unidos) cuyas formas son muy variadas, en cambio las fracciones menores estan compuestas de granos individuales mas o menos esféricos.

Las observaciones de los granulados hechas en el microscópio electrónico de barrido (íguas 3.13 a 3.15) nos confirman los bajos valores de esfericidad de las arcillas;

Capítulo 3. Caracterización de las arcillas y de los granulados atomizados

ya que en estas fotografías se puede apreciar que los granos se encuentran achatados en uno de sus polos y algunos de ellos tienen forma ovalada.

Y en la figura 3.15 se verifica también que para la fracción 420-355 μm , de la arcilla Negro Campos, existe ya alguna tendencia para la formación de aglomerados.

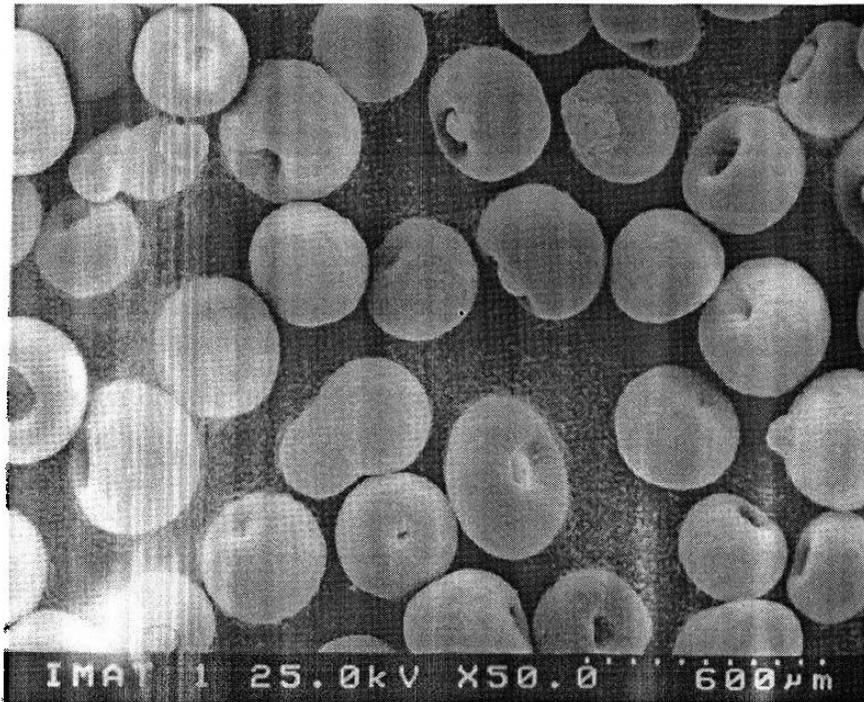


Figura 3.13 Fotografía (microscopía electrónica de barrido) de los granos de arcilla ZA-4 calcinada a 600 °C y tamizada a 355-212 μm .

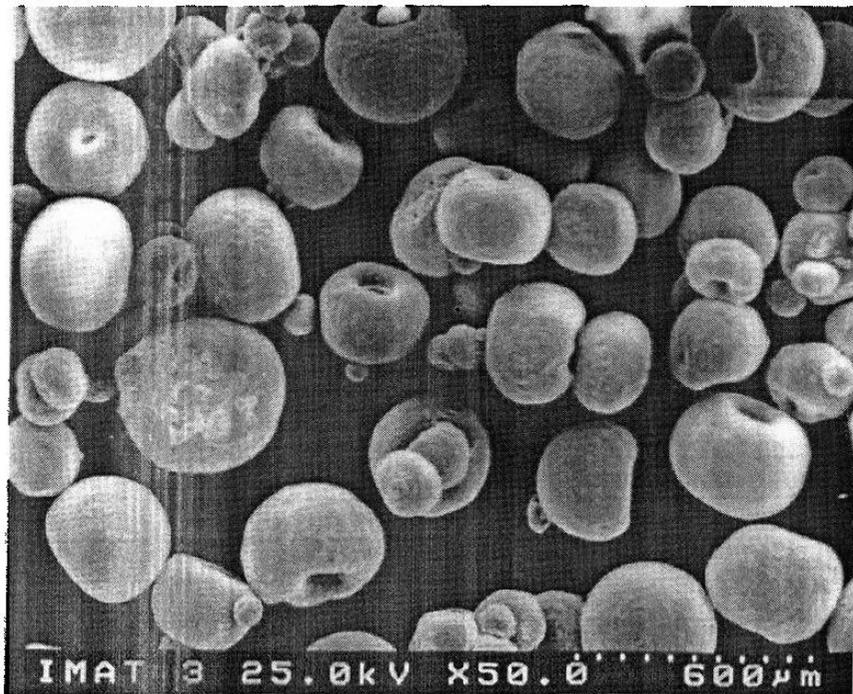


Figura 3.14 Imagen de microscopia electrónica de barrido de la arcilla Negro Campos calcinada a 600 °C y tamizada a 355-212 μm .

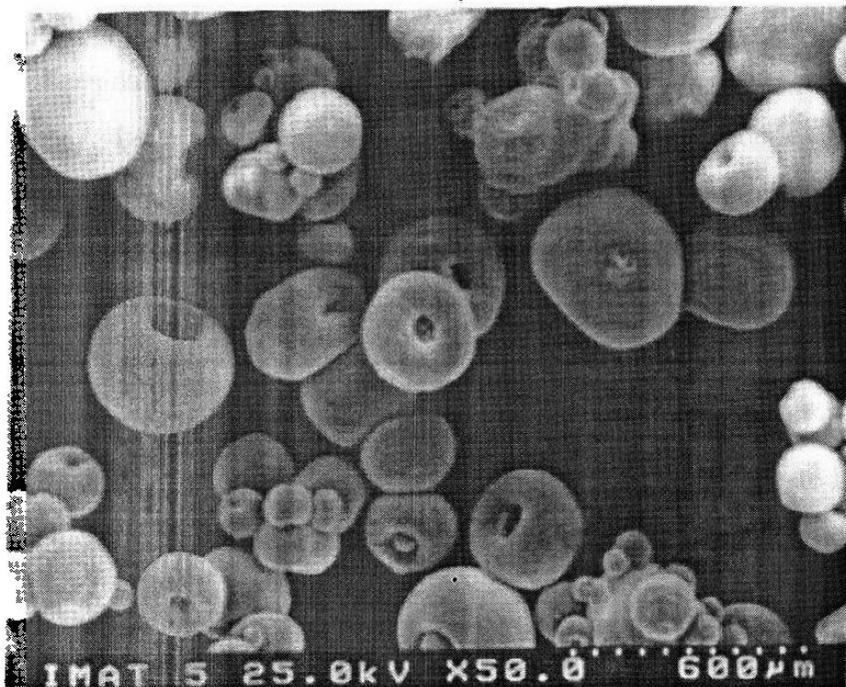


Figura 3.15 Imagen de microscopia electrónica de barrido de la fracción 420-355 μm de la arcilla Negro Campos calcinada a 600 °C.

3.6 Densidad de empaquetamiento y porosidad de los lechos

La densidad de empaquetamiento de los lechos arcillosos fue determinada según el procedimiento descrito en la sección 2.4 y los resultados que obtuvimos son presentados en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4 Densidad de empaquetamiento (D_e) de las arcillas calcinadas a 600 °C y del carbón activado, en función de la distribución granulométrica.

Material	Densidad de empaquetamiento (g/cm^3)		
	500-420 μm	420-355 μm	355-212 μm
ZA-4/600 °C	0,8000*	0,8420*	0,9412
Negro Campos /600 °C	0,9275	0,9697	1,0323
Carbón activado	-----	0,4571	-----

*Valores reportados por M.J.P. Ribeiro^[13].

Como se puede observar en la tabla anterior, las fracciones granulométricas menores presentan mayor densidad de empaquetamiento ya que al tener granos mas pequeños, el contacto entre éstos es mas íntimo. Por otra parte, la arcilla Negro Campos tiene mayor densidad de empaquetamiento que la arcilla ZA-4 a pesar de que los granulados de ZA-4 son mas esféricos (Tabla 3.3). Esto se debe a que los granulados de Negro Campos son mas pequeños que los de ZA-4 ; es decir, para una misma fracción granulométrica la arcilla ZA-4 tiene mayoritariamente granos grandes y la arcilla Negro Campos presenta mayor cantidad de granulados pequeños (ver Figuras 3.13 y 3.14).

El carbón activado tiene una menor densidad de empaquetamiento y sin embargo sus granulados son mas esféricos que los de las arcillas. En principio este hecho podría parecer contradictorio ya que los granos esféricos se compactan mejor que unos no esféricos; aunque sin embargo en este caso particular también interviene el factor densidad, el cual será discutido mas adelante.

Capítulo 3. Caracterización de las arcillas y de los granulados atomizados

Para complementar estos resultados, calculamos la porosidad de los lechos granulados (ϵ) y el factor S (área superficial por unidad de volumen del lecho) mediante las siguientes ecuaciones propuestas por Ives^[2]:

$$\epsilon = 1 - (M / \rho_s V_o) \quad (3.3)$$

$$S = 6 (1 - \epsilon) / \Psi d_h \quad (3.4)$$

en donde M= masa del medio filtrante, ρ_s = densidad del medio filtrante, V_o es el volumen aparente ocupado, Ψ es la esfericidad y d_h es el diámetro hidráulico (ver ejemplo de cálculo en el anexo B). Los resultados se encuentran en las Tablas 3.5 y 3.6.

Tabla 3.5 Valores de porosidad de los lechos granulados (ϵ) para las arcillas ZA-4 y Negro Campos y el Carbón activado.

Material	Porosidad del lecho (ϵ)		
	500-420 μm	420-355 μm	355-212 μm
ZA-4/600 °C	0,704*	0,689*	0,658
Negro Campos /600 °C	0,654	0,638	0,615
Carbón activado	-----	0,740	-----

*Valores reportados por M.J.P.Ribeiro^[13].

Como era de esperar, la arcilla Negro Campos presenta menor porosidad del lecho ya que tiene mayor densidad de empaquetamiento y el carbón activado es el material que tiene el mas alto valor de porosidad de lecho. La porosidad del lecho es un factor importante para la filtración porque para mayores porosidades de lecho corresponden mayores velocidades de filtración.

En cambio el parámetro S (área superficial por unidad de volumen de lecho) se considera como un factor determinante de la filtración, ya que es el área disponible para la retención en un lecho de filtración con un determinado volumen de material. Por lo tanto, en la Tabla 3.6 presentamos los resultados de S que obtuvimos para los diferentes materiales utilizados.

Capítulo 3. Caracterización de las arcillas y de los granulados atomizados

Tabla 3.6 Valores de S (área superficial por unidad de volumen de lecho) de las diferentes fracciones granulométricas arcillosas y del carbón activado.

Material	Área superficial (S)		
	500-420 μm	420-355 μm	355-212 μm
ZA-4/600 °C	15,1*	17,5*	24,1
Negro Campos /600 °C	20,3	22,3	27,7
Carbón activado	-----	11,8	-----

*Valores reportados por M.J.P.Ribeiro^[13].

Como pueden apreciar, el factor S aumenta conforme disminuye el tamaño de los granos. Y en la arcilla Negro Campos obtuvimos los valores mas altos, mientras que el carbón activado presenta el valor mas bajo; inversamente a lo que ocurrió con la porosidad.

Desde este punto de vista es posible predecir que la arcilla Negro Campos nos dará los mejores resultados de retención; ya que tiene una mayor área disponible para la filtración por unidad de volumen de material y la porosidad del lecho es menor. Razón por la cual, podremos obtener un contacto mas íntimo entre los iones contaminantes y la arcilla dando como resultado una mejor filtración.

3.7 Superficie específica de los granulados

En la Tabla 3.7 se presentan los valores de superficie específica para cada una de las fracciones arcillosas y el carbón activado, los cuales fueron determinados por el método BET.

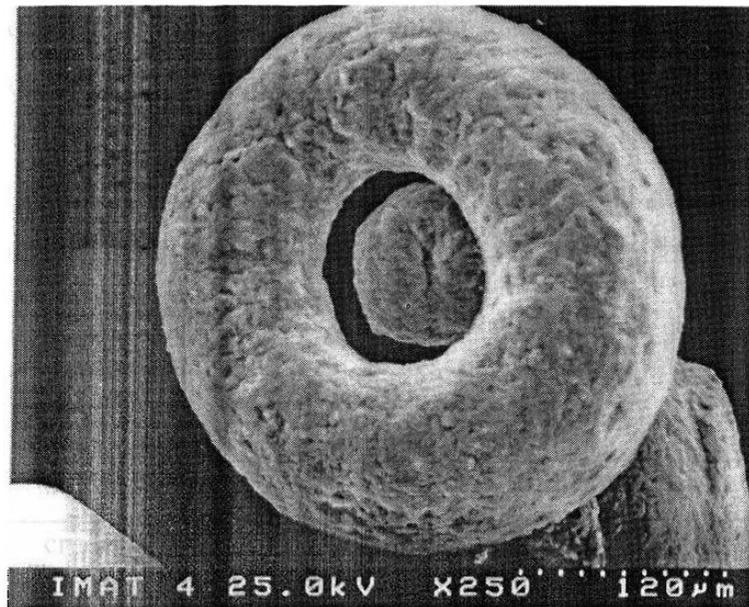
Capítulo 3. Caracterización de las arcillas y de los granulados atomizados

Tabla 3.7 Valores de superficie específica de los diferentes tipos de granulados.

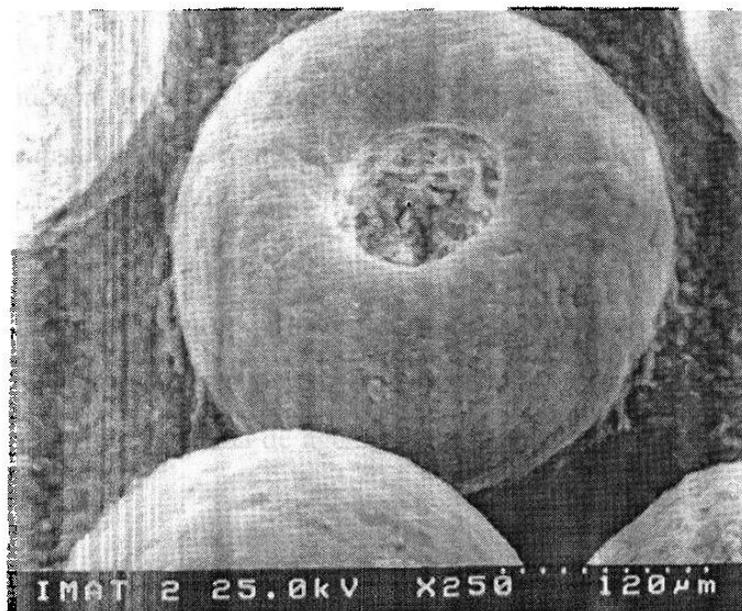
Fracción (μm)	Superficie específica (m^2/g)		
	ZA-4/600°C	Negro Campos/ 600°C	Carbón activado
1680-1000	11,2333	-----	-----
1000-500	16,1409	72,5639	-----
500-420	18,9287	74,3291	-----
420-355	22,0022	74,1616	849,0746
355-212	18,1373	71,8975	-----

En esta tabla podemos observar que la superficie específica aumenta al disminuir el tamaño de los granulados; sólo que las fracciones mas pequeñas presentan valores muy bajos, lo cual debe estar relacionado con la mayor esfericidad de estos granulados.

También observamos que de las dos arcillas, Negro Campos es la que tiene los valores mas altos de superficie específica; pero aún así, el carbón activado tiene un valor mucho mas elevado. Con estos datos podemos suponer que los granulados del carbón activado son mas porosos que los de las arcillas, y la arcilla Negro Campos es mas porosa que ZA-4 (Figura 3.16).



A)



B)

Figura 3.16 Imágenes de microscopía electrónica de barrido de las fracciones de 355-212 µm de : A) Arcilla Negro Campos y B) Arcilla ZA-4.

3.8 Densidad de las arcillas

Aunque Ives^[2] menciona que la densidad del material no afecta directamente su desempeño como medio filtrante, Stevenson^[17] admite que la densidad del material

Capítulo 3. Caracterización de las arcillas y de los granulados atomizados

influye en las condiciones de fluidificación del lavado en contra corriente. Por lo tanto, la densidad es un factor importante en la concepción de filtros estratificados.

En la Tabla 3.8 se encuentran los valores de densidad de las arcillas crudas y calcinadas a 600 °C, y del carbón activado.

Tabla 3.8 Valores de densidad para los diferentes materiales filtrantes.

	Densidad (g/cm ³)		
	ZA-4	Negro Campos	Carbón activado
cruda	2,90*	2,80	1,76
600 °C	2,75*	2,68	-----

*Valores reportados por M.J.P. Ribeiro^[13].

Como pueden apreciar, la arcilla Negro Campos tiene mayor densidad que la arcilla ZA-4 a causa de las diferencias de composición química (sección 3.1). Y por la misma razón, el carbón activado tiene el valor mas bajo de densidad.

Además comprobamos que las arcillas crudas tienen mayor densidad que después de haber sido calcinadas; esto se debe al desarreglo estructural de los minerales arcillosos provocado por la salida de agua de constitución que ocurre entre 500-600 °C aproximadamente.

CAPÍTULO 4.
CARACTERIZACIÓN DE LOS LECHOS
FILTRANTES

4.1 Resistencia al lavado

De acuerdo al procedimiento descrito en la sección 2.6, evaluamos la resistencia al lavado de los granulados filtrantes y así determinamos el grado de desgaste que sufren los materiales filtrantes al ser sometidos a las condiciones de lavado que se emplea en filtros de grandes dimensiones^[2].

En la Tabla 4.1 presentamos los resultados que obtuvimos para dos fracciones granulométricas diferentes de los materiales utilizados.

Tabla 4.1 Pérdida de material (%) en los ensayos de resistencia al lavado.

Fracción granulométrica	ZA-4	Negro Campos	Carbón activado
355-212 μm	2,85%	3,85%	---
420-355 μm	16%*	---	1,71%

*Valor reportado por Ribeiro^[13].

Con estos resultados, nos damos cuenta de que la composición química y mineralógica influye mucho en la resistencia de los materiales siendo la arcilla Negro Campos la menos resistente al tener mayor proporción de minerales arcillosos y menor cantidad de minerales duros como la sílice.

En cambio, como ZA-4 tiene mayor porcentaje de sílica libre es mas resistente. Adicionalmente también podemos observar que al aumentar el tamaño de los granulados, la resistencia disminuye, es decir, se pierde mas material por desgaste. Esto puede ser causado porque los granulados mayores estan compuestos de pequeños granos aglomerados, en cambio las fracciones menores son granos aislados.

De los tres materiales estudiados, el carbón activado es el mas resistente debido a que al ser mas esférico, el agua y el aire tienen menor posibilidad de causarle una grieta o fractura como sucedería en el caso de un material no esférico.

Con todo esto podemos resumir que el carbón activado y la arcilla ZA-4 tienen valores aceptables de resistencia; es decir, podemos tener filtros con estos materiales y lavarlos continuamente sin sufrir pérdidas considerables de material. En cambio, si utilizamos arcilla Negro Campos podremos tener grandes pérdidas de material en cada lavado. Sin embargo es importante mencionar que éste no es un factor definitivo para acreditar o descartar a los medios filtrantes.

4.2 Velocidad de filtración

Dado que la velocidad de filtración depende de la granulometría y del material utilizado, realizamos algunos ensayos de filtración en los cuales sólo se hacía pasar agua destilada a través del filtro con la intención de determinar la presión necesaria para obtener una velocidad cualquiera.

En las Tablas 4.2 y 4.3 se encuentran los resultados que obtuvimos para diferentes fracciones granulométricas de las arcillas ZA-4 y Negro Campos.

Tabla 4.2 Velocidades de filtración para algunas fracciones granulométricas de ZA-4, en función de la presión.

Presión (mm C.A.)	Velocidad de filtración (m/h)		
	500-420 μm	420-355 μm	355-212 μm
500	---	---	5,64
400	---	---	4,69
300	---	---	3,75
200	---	5,91	---
150	---	4,14	2,22
100	6,49	3,28	1,79
80	5,10	2,76	---
60	4,27	2,27	---
40	3,31	1,82	---

1020123059

Tabla 4.3 Velocidades de filtración de algunas fracciones granulométricas de la arcilla Negro Campos.

Presión (mm C.A.)	Velocidad de filtración (m/h)		
	500-420 μm	420-355 μm	355-212 μm
500	---	---	4,37
400	---	---	3,66
300	---	---	3,04
200	---	4,50	---
150	5,11	---	1,77
100	4,19	2,68	1,33
80	1,19	2,32	---
60	0,52	1,95	---
40	---	1,71	---

Como podemos apreciar en estas tablas, las fracciones granulométricas mayores presentan altas velocidades de filtración a presiones menores; mientras que al disminuir el tamaño de los granulados, la presión en el filtro es mayor. Esto se debe a que los lechos de fracciones mas pequeñas tienen mayor densidad de empaquetamiento y por lo tanto, el paso del agua a través de estos lechos es mas lento y genera mayor presión porque el líquido se ve obligado a atravesar los poros internos de los granulados. En cambio, con las granulometrías mayores, el agua atraviesa por los poros formados entre los granos y es menor la cantidad de agua que es obligada a pasar por los poros internos de los granulados. Esto trae como consecuencia que para menores valores de presión, obtengamos mayores velocidades de filtración.

Ahora, si comparamos las dos arcillas, nos daremos cuenta que ZA-4 presenta mayores velocidades de filtración en las tres fracciones granulométricas ensayadas (ver Figura 4.1). Esto nos dice que la arcilla ZA-4 es mas permeable; y confirma los valores de densidad de empaquetamiento (Tabla 3.4), los cuales son menores para esta arcilla.

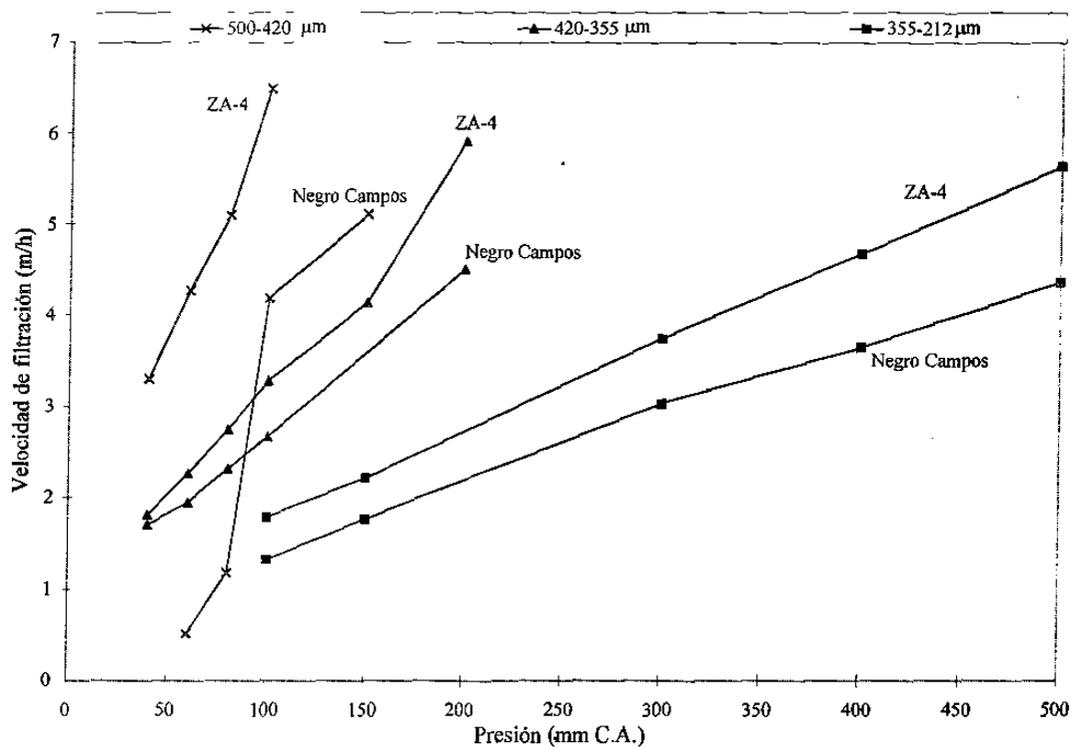


Figura 4.1 Velocidad de filtración (m/h) de los diferentes lechos arcillosos, en función de la presión en el filtro.

CAPÍTULO 5.
FILTRACIÓN DE IONES METÁLICOS
EN ARCILLAS

5.1 Filtración de plomo

En las Tablas 5.1 a 5.3 se presentan los resultados de las pruebas de filtración de plomo para las cuales se utilizó una velocidad de filtración de 4,43 m/h (100 ml/min), y en cada pasaje se utilizaron 100 ml de solución de plomo de concentración inicial próxima a 1.000 ppm.

Tabla 5.1 Resultados de filtración de plomo utilizando arcilla ZA-4 calcinada a 600 °C, fracción de 355-212 μm , velocidad de filtración= 4,43 m/h.

No. de pasaje	C_0 (ppm)	C (ppm)	% Retención	mg Pb^{2+} /g material	$\mu\text{g Pb}^{2+}$ /g·min
1	1018	0,027	99,99	1,5906	1590,6
2	1018	<0,025	>99,998	>1,59058	>1590,58
3	1018	<0,025	>99,998	>1,59058	>1590,58
4	1018	0,093	99,99	1,5905	1590,5
5	1018	1,55	99,85	1,5882	1588,2
6	1018	10,7	98,95	1,5739	1573,9
7	1018	34,6	96,60	1,5366	1536,6
8	1018	103	89,88	1,4297	1429,7
Total acumulado				12,4907	

Capítulo 5. Filtración de iones metálicos en arcillas

Tabla 5.2 Resultados de retención de plomo usando arcilla Negro Campos calcinada a 600 °C, cuya fracción granulométrica es de 355-212 μm , velocidad de filtración= 4,43 m/h.

No. de pasaje	C_0 (ppm)	C (ppm)	% Retención	mg Pb^{2+} /g material	$\mu\text{g Pb}^{2+}$ /g·min
1	1008	<0,025	>99,998	>1,5750	>1575
2	1008	<0,025	>99,998	>1,5750	>1575
3	1008	<0,025	>99,998	>1,5750	>1575
4	1008	<0,025	>99,998	>1,5750	>1575
5	1008	<0,025	>99,998	>1,5750	>1575
6	1008	<0,025	>99,998	>1,5750	>1575
Total acumulado				9,4500	

Tabla 5.3 Resultados de la filtración de plomo con carbón activado como material filtrante, con granulometría de 420-355 μm , velocidad de filtración de 4,43 m/h.

No. de pasaje	C_0 (ppm)	C (ppm)	% Retención	mg Pb^{2+} /g material	$\mu\text{g Pb}^{2+}$ /g·min
1	1089	1,685	99,84	3,0203	3020,3
2	1089	5,657	99,48	3,0093	3009,3
3	1089	69	93,66	2,8333	2833,3
4	1089	185	83,01	2,5111	2511,1
5	1089	317	70,89	2,1444	2144,4
Total acumulado				13,5184	

Como se puede apreciar en las anteriores tablas, las dos arcillas presentan muy buenos resultados en la retención de plomo en comparación con el carbón activado, para el cual el porcentaje de retención de plomo es menor del 90 % después del tercer pasaje. No obstante, la granulometría media del carbón es mayor que en las arcillas y eso puede afectar los resultados. Sin embargo, se ha observado que con otros contaminantes se

Capítulo 5. Filtración de iones metálicos en arcillas

obtiene la misma tendencia en los resultados entre las arcillas y el carbón activado (ver sección 5.2).

Por otra parte, si se compara la cantidad de mg de Pb^{2+} retenido/ g de material, el carbón activado resulta ser mas eficiente que las arcillas; la explicación es que para las dimensiones del filtro utilizado, se necesita menor cantidad de material filtrante, por lo que la eficiencia de filtración expresada en mg/g resulta mas elevada. Por lo tanto, no podemos decir que el carbón activado es mejor que las arcillas porque la concentración de plomo en las soluciones efluentes sobrepasan los límites máximos de plomo permitidos en descargas de agua^[7,8,9].

De las dos arcillas estudiadas podemos mencionar que la arcilla Negro Campos es un poco mas eficiente en la eliminación de plomo que la arcilla ZA-4 (Figura 5.1); esto se debe a que la arcilla Negro Campos presenta un mayor contenido de minerales arcillosos (Tabla 3.1) y una mayor superficie específica (Tabla 3.6), la cual favorece la retención del metal en los granulados. De hecho, para una cantidad semejante de material, la arcilla Negro Campos presenta una mayor área disponible para filtración.

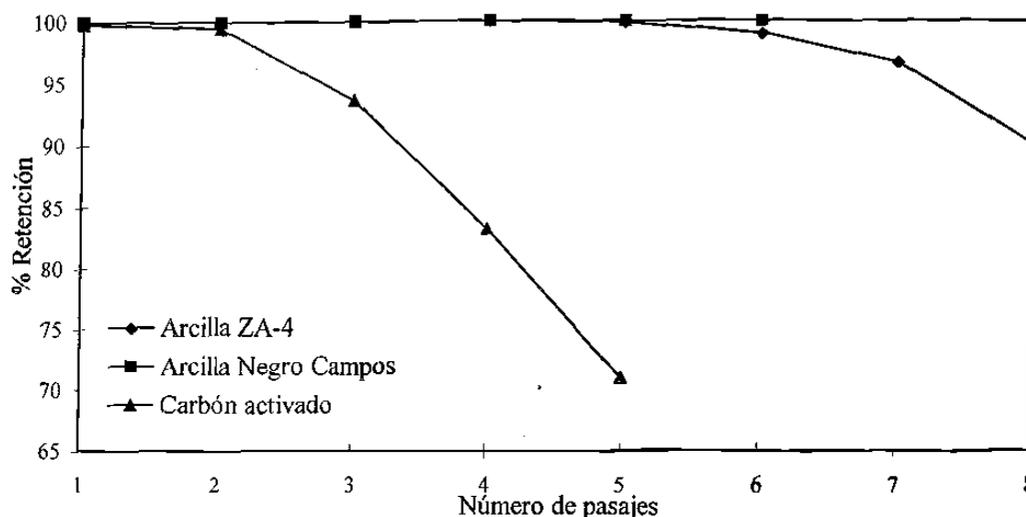


Figura 5.1 Retención de plomo en las arcillas ZA-4 y Negro Campos (355-212 μm), y Carbón activado (420-355 μm); en función del número de pasajes en el filtro, a 100 ml/min y $C_o (Pb^{2+}) \approx 1000$ ppm.

De cualquier forma la cantidad total retenida en la arcilla ZA-4 es bastante importante aún después de ocho pasajes en el filtro.

Para los ensayos de filtración de plomo a velocidades de flujo de 100 ml/min sólo se probó la granulometría de 355-212 μm , para las arcillas ya que las fracciones granulométricas mayores fueron analizadas previamente por M.J.P. Ribeiro^[13] y los resultados de porcentaje de retención obtenidos por él son menores que los aquí presentados. De acuerdo con lo reportado por Ribeiro^[13], la retención de plomo con fracciones granulométricas mayores es menor porque hay huecos de mayor tamaño entre los granulados lo cual provoca una disminución en la eficiencia del filtro.

Es obvio que si a velocidades de filtración altas (4,43 m/h) la eficiencia en la eliminación de plomo es buena, entonces a velocidades de filtración bajas (0,44 m/h) los resultados serán mucho mejores aunque se utilicen fracciones granulométricas mayores a 355-212 μm . Probablemente la razón radique en que el tiempo de contacto entre el contaminante y el material filtrante es mayor.

Para confirmar lo anterior se escogió la arcilla ZA-4 ya que ésta presenta resultados menores a los de Negro Campos, además de que para la arcilla ZA-4 ya tenemos una referencia con la cual comparar nuestros resultados. En las Tablas 5.4 a 5.7 son presentados estos resultados. Cabe mencionar que 0,44 m/h es una velocidad muy superior a la que se usa en filtración de agua potable con arena para uso doméstico (velocidad aproximada de 0,1-0,2 m/h)^[18].

Capítulo 5. Filtración de iones metálicos en arcillas

Tabla 5.4 Resultados de eliminación de plomo usando arcilla ZA-4 calcinada a 600 °C con granulometría de 355-212 μm (velocidad de filtración= 0,44 m/h).

No. de pasaje	C_o (ppm)	C (ppm)	% Retención	mg Pb^{2+} /g material	$\mu\text{g Pb}^{2+}$ /g·min
2	1029	<0,025	>99,998	>1,6078	>160,78
4	1029	<0,025	>99,998	>1,6078	>160,78
6	1029	<0,025	>99,998	>1,6078	>160,78
Total acumulado				9,6468	

Tabla 5.5 Resultados de filtración de plomo a través de arcilla ZA-4 calcinada a 600 °C, fracción de 420-355 μm a 0,44 m/h.

No. de pasaje	C_o (ppm)	C (ppm)	% Retención	mg Pb^{2+} /g material	$\mu\text{g Pb}^{2+}$ /g·min
2	1031	<0,025	>99,998	>1,6109	>161,09
4	1031	<0,025	>99,998	>1,6109	>161,09
6	1031	29,230	97,16	1,5653	156,53
Total acumulado				9,5742	

Tabla 5.6 Resultados de filtración de plomo con arcilla ZA-4 calcinada a 600 °C cuya fracción granulométrica es de 500-420 μm , velocidad de filtración= 0,44 m/h.

No. de pasaje	C_o (ppm)	C (ppm)	% Retención	mg Pb^{2+} /g material	$\mu\text{g Pb}^{2+}$ /g·min
1	1008	<0,025	>99,998	>1,5749	>157,49
2	1008	<0,025	>99,998	>1,5749	>157,49
3	1008	<0,025	>99,998	>1,5749	>157,49
4	1008	<0,025	>99,998	>1,5749	>157,49
5	1008	<0,025	>99,998	>1,5749	>157,49
Total acumulado				7,8745	

Capítulo 5. Filtración de iones metálicos en arcillas

Tabla 5.7 Resultados de retención de plomo utilizando arcilla ZA-4 calcinada a 600 °C, con granulometría de 1000-500 μm , a 0,44 m/h.

No. de pasaje	C_0 (ppm)	C (ppm)	% Retención	mg Pb^{2+} /g material	$\mu\text{g Pb}^{2+}$ /g·min
1	1008	<0,025	>99,998	>1,5750	>157,50
2	1008	<0,025	>99,998	>1,5750	>157,50
3	1008	<0,025	>99,998	>1,5750	>157,50
Total acumulado				4,7250	

Si comparamos las Tablas 5.1 y 5.4 podemos observar que, efectivamente; si disminuimos la velocidad de filtración, la eficiencia en la eliminación de plomo aumenta considerablemente. Lo mismo ocurre para las otras fracciones granulométricas, ya que para la fracción de 500-420 μm Ribeiro^[13] reporta que después de 4 pasajes el porcentaje de retención es de 83,07 % mientras que nosotros obtuvimos 99,99% de retención para el mismo número de pasajes y concentraciones iniciales aproximadamente iguales (cerca de 1.000 ppm).

El uso de fracciones mas finas origina mejores resultados, tal como obtuvo Ribeiro^[13], aunque con los resultados aquí obtenidos podemos asegurar que es mucho mejor usar velocidades de filtración menores.

Para estos materiales no fue posible calcular la capacidad máxima de retención de plomo porque en ninguna de las pruebas de filtración realizadas se alcanzó la saturación del filtro; es decir, no obtuvimos valores en los que el porcentaje de retención se acercara a cero.

5.2 Filtración de níquel

Para estudiar la capacidad de retención del níquel comenzamos por analizar el efecto de la concentración del contaminante en el porcentaje de retención. En las Tablas 5.8 a 5.11 se muestran los resultados que obtuvimos utilizando la arcilla ZA-4 calcinada

Capítulo 5. Filtración de iones metálicos en arcillas

a 600 °C con una fracción granulométrica de 355-212 μm y a la misma velocidad de filtración (4,43 m/h).

Tabla 5.8 Resultados de filtración de níquel con arcilla ZA-4 calcinada a 600 °C con granulometría de 355-212 μm a una velocidad de filtración de 4,43 m/h (pH= 5,25).

No. de pasaje	C _o (ppm)	C (ppm)	% Retención	mg Ni ²⁺ /g material	$\mu\text{g Ni}^{2+}/\text{g}\cdot\text{min}$
1	9,85	0,020	99,79	0,0154	15,4
2	9,85	0,023	99,77	0,0153	15,3
3	9,85	0,020	99,79	0,0154	15,4
4	9,85	0,011	99,89	0,0154	15,4
5	9,85	<0,010	>99,90	>0,0154	>15,4
6	9,85	0,011	99,89	0,0154	15,4
7	9,85	<0,010	>99,90	>0,0154	>15,4
8	9,85	<0,010	>99,90	>0,0154	>15,4
Total acumulado				0,1231	

Tabla 5.9 Resultados de retención de níquel usando arcilla ZA-4 calcinada a 600 °C cuya fracción granulométrica es de 355-212 μm , velocidad de filtración= 4,43 m/h.

No. de pasaje	C _o (ppm)	C (ppm)	% Retención	mg Ni ²⁺ /g material	$\mu\text{g Ni}^{2+}/\text{g}\cdot\text{min}$
1	99,4	0,920	99,07	0,1539	153,9
2	99,4	0,337	99,66	0,1548	154,8
3	99,4	0,148	99,85	0,1551	155,1
4	99,4	0,285	99,71	0,1549	154,9
5	99,4	0,031	99,97	0,1553	155,3
6	99,4	0,153	99,85	0,1551	155,1
7	99,4	0,323	99,67	0,1548	154,8
Total acumulado				1,0839	

Capítulo 5. Filtración de iones metálicos en arcillas

Tabla 5.10 Resultados de eliminación de níquel utilizando arcilla ZA-4 calcinada a 600 °C, fracción de 355-212 µm y velocidad de filtración de 4,43 m/h.

No. de pasaje	C _o (ppm)	C (ppm)	% Retención	mg Ni ²⁺ /g material	µg Ni ²⁺ /g·min
1	524	3,8	99,27	0,8128	812,8
2	524	59,5	88,64	0,7258	725,8
3	524	175	66,60	0,5453	545,3
4	524	287	45,23	0,3703	370,3
Total acumulado				2,4542	

Tabla 5.11 Resultados de filtración de níquel a través de la arcilla ZA-4 calcinada a 600 °C, fracción granulométrica de 355-212 µm y a 4,43 m/h.

No. de pasaje	C _o (ppm)	C (ppm)	% Retención	mg Ni ²⁺ /g material	µg Ni ²⁺ /g·min
1	1051	12,5	98,81	1,6226	1622,6
2	1051	303	71,17	1,1687	1168,7
3	1051	723	31,21	0,5125	512,5
4	1051	910	13,42	0,2203	220,3
5	1051	962	8,47	0,1391	139,1
Total acumulado				3,6632	

Como se puede apreciar en las anteriores tablas, la eficiencia (% de retención) en la eliminación de níquel a concentraciones de 10 y 100 ppm es muy buena, siendo ligeramente mejor para la concentración de 10 ppm. En cambio para concentraciones mayores, la eficiencia de retención disminuye drásticamente; es decir, se alcanza más rápidamente el límite de saturación del filtro.

Por otra parte, si analizamos la cantidad total de níquel acumulada en el filtro, podemos darnos cuenta de que un sólo pasaje de 524 ppm origina 99,27% de retención y

Capítulo 5. Filtración de iones metálicos en arcillas

0,81 mg de Ni^{2+} /g de arcilla; o sea, casi la misma cantidad de níquel después de siete pasajes de 100 ppm.

En la Figura 5.2, se representa el porcentaje de retención promedio de cuatro pasajes en el filtro en función de la concentración inicial de níquel en ppm.

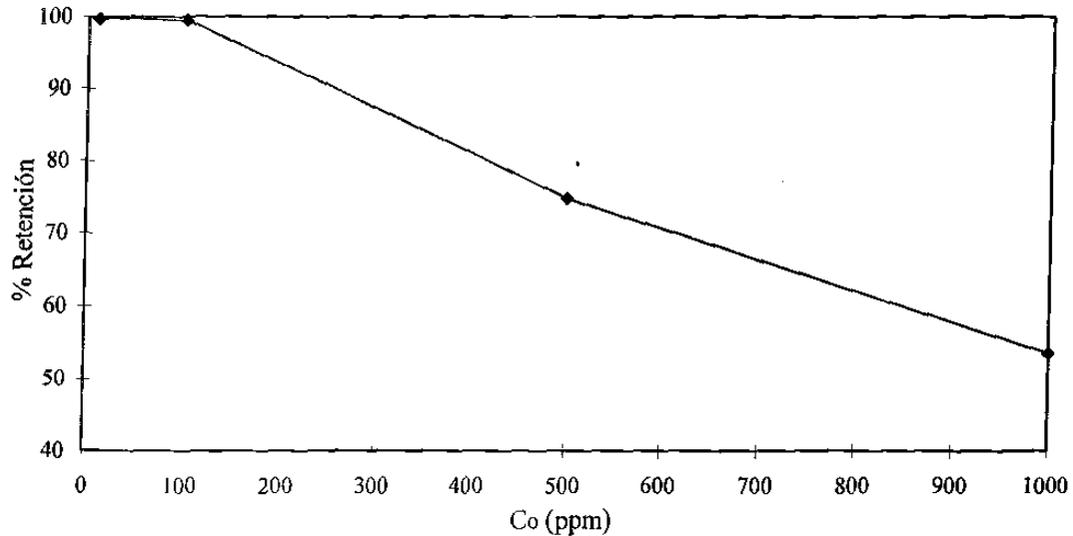


Figura 5.2 Porcentaje de retención promedio de cuatro pasajes en el filtro en función de la concentración inicial (C_0) en ppm utilizando la arcilla ZA-4 calcinada a 600 °C con granulometría de 355-212 μm y velocidad de filtración de 4,43 m/h.

Para determinar el porcentaje de retención de níquel en la arcilla Negro Campos y en el Carbón activado, se hicieron ensayos de filtración utilizando concentraciones iniciales de níquel de 1000 ppm para que los resultados que se obtuvieran fueran comparables con los obtenidos para plomo. Los resultados se presentan en las Tablas 5.12 y 5.13.

Capítulo 5. Filtración de iones metálicos en arcillas

Tabla 5.12 Resultados de retención de níquel con arcilla Negro Campos calcinada a 600 °C, con granulometría de 355-212 µm y velocidad de filtración de 4,43 m/h.

No. de pasaje	C _o (ppm)	C (ppm)	% Retención	mg Ni ²⁺ /g material	µg Ni ²⁺ /g·min
1	1072	8,89	99,17	1,6611	1661,1
2	1072	109	89,83	1,5047	1504,7
3	1072	261	75,65	1,2672	1267,2
4	1072	372	65,30	1,0937	1093,7
5	1072	491	54,20	0,9078	907,8
Total acumulado				6,4345	

Tabla 5.13 Resultados de eliminación de níquel con Carbón activado como material filtrante, fracción de 420-355 µm y a 4,43 m/h.

No. de pasaje	C _o (ppm)	C (ppm)	% Retención	mg Ni ²⁺ /g material	µg Ni ²⁺ /g·min
1	1026	201	80,41	2,2917	2291,67
2	1026	689	32,85	0,9361	936,111
3	1026	930	9,36	0,2667	266,667
4	1026	970	5,46	0,1555	155,556
5	1026	1027	-0,09	----	----
Total acumulado				3,6500	

Comparando los resultados de la Tabla 5.11 con los de la Tabla 5.12 podemos darnos cuenta que de las dos arcillas, Negro Campos presenta mayor eficiencia en la retención de níquel tal como aconteció en la filtración de plomo.

El carbón activado proporcionó los peores resultados incluso si se compara con los resultados de la arcilla ZA-4 con la misma granulometría de 420-355 µm (Tabla 5.14).

Capítulo 5. Filtración de iones metálicos en arcillas

Tabla 5.14 Resultados de filtración de níquel con arcilla ZA-4 calcinada a 600 °C, fracción granulométrica de 420-355 µm y a 4,43 m/h.

No. de pasaje	C _o (ppm)	C (ppm)	% Retención	mg Ni ²⁺ /g material	µg Ni ²⁺ /g·min
1	996	166	83,333	1,2969	1296,875
2	996	554	44,377	0,6906	690,625
3	996	762	23,494	0,3656	365,625
Total acumulado				2,3531	

Graficando la cantidad de níquel acumulada/g material contra el porcentaje de retención, en función del número de pasajes, y extrapolando la gráfica a cero porcentaje de retención; fue posible calcular la capacidad máxima de retención de níquel para las arcillas ZA-4 y Negro Campos, y para el Carbón activado. La gráfica se muestra a continuación (figura 4.4) y los resultados se presentan en la tabla 4.18.

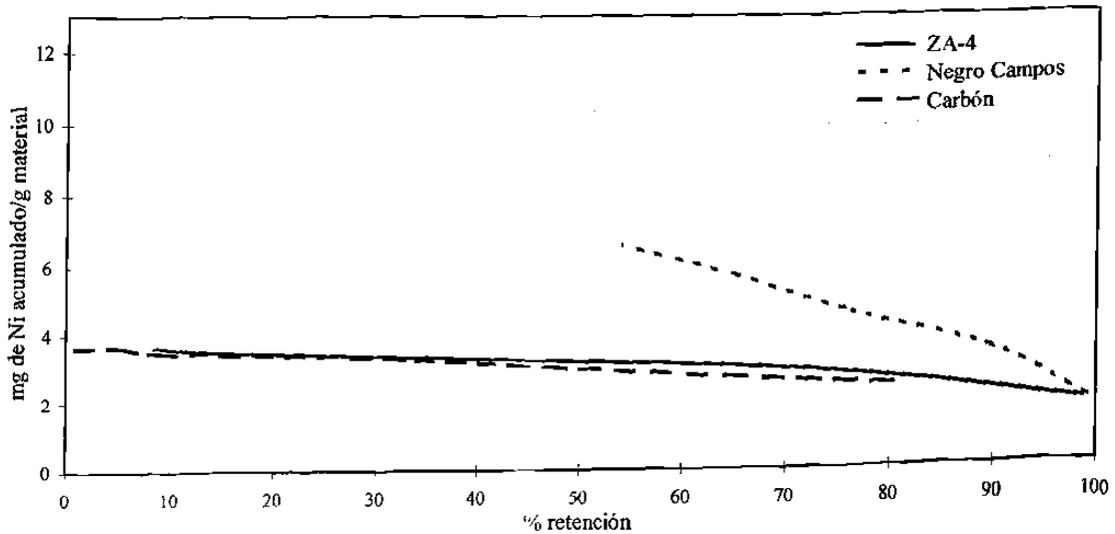


Figura 4.4 Representación de la cantidad (mg) de níquel acumulado/ gramos de material contra el porcentaje de retención de níquel, para los diferentes materiales utilizados.

Capítulo 5. Filtración de iones metálicos en arcillas

Tabla 5.15 Capacidad máxima de retención de níquel para los diferentes materiales utilizados en este trabajo.

Material	Capacidad máxima de retención (mg de Ni ²⁺ /g material)
ZA-4	3,8919
Negro Campos	12,2107
Carbón activado	3,7010

En las Tablas 5.14, 5.16 y 5.17 podemos apreciar el efecto de la granulometría; en éstas se confirma que al aumentar el tamaño de los granulados disminuye la eficiencia en la retención del contaminante, que en este caso se trata de níquel.

Tabla 5.16 Resultados de retención de níquel a través de arcilla ZA-4 calcinada a 600 °C, granulometría de 500-420 µm y velocidad de filtración de 4,43 m/h.

No. de pasaje	C _o (ppm)	C (ppm)	% Retención	mg Ni ²⁺ /g material	µg Ni ²⁺ /g·min
1	996	179	82,03	1,2766	1276,56
2	996	548	44,98	0,7000	700,000
3	996	821	17,57	0,2734	273,437
Total acumulado				2,2500	

Tabla 5.17 Resultados de eliminación de níquel usando arcilla ZA-4 calcinada a 600 °C; cuya fracción granulométrica es de 1000-500 µm, a 4,43 m/h.

No. de pasaje	C _o (ppm)	C (ppm)	% Retención	mg Ni ²⁺ /g material	µg Ni ²⁺ /g·min
1	996	338	66,064	1,0281	1028,125
2	996	635	36,245	0,5641	564,062
Total acumulado				1,5422	

Capítulo 5. Filtración de iones metálicos en arcillas

Como se puede observar en las anteriores tablas, el porcentaje de retención es muy bajo debido a dos efectos principalmente. El primero es que se utilizó una concentración inicial de níquel muy alta (aproximadamente 1000 ppm). La segunda causa es que al tener granulados mas grandes, la densidad de empaquetamiento disminuye (ver Tabla 3.4) y por lo tanto el volumen de huecos es mayor; esto produce filtros mas abiertos en los cuales la interacción entre el material filtrante y la solución a filtrar es muy pequeña.

Para tratar de solucionar el problema anterior hicimos algunas pruebas disminuyendo la velocidad de filtración (0,44 m/h) y los resultados se presentan en las Tablas 5.18 a 5.21. Si se comparan estos resultados con los de las Tablas 5.11, 5.14, 5.16 y 5.17 se puede apreciar que efectivamente hay una mejoría en los porcentajes de retención, la cual se acentúa mas con las fracciones granulométricas mayores, como ya aconteció con plomo.

Tabla 5.18 Resultados de filtración de níquel a través de arcilla ZA-4 calcinada a 600 °C, con granulometría de 355-212 μm y velocidad de filtración de 0,44 m/h.

No. de pasaje	C_0 (ppm)	C (ppm)	% Retención	mg Ni^{2+} /g material	$\mu\text{g Ni}^{2+}$ /g·min
1	1051	0,49	99,95	1,6414	164,14
2	1051	290	72,41	1,1891	118,91
Total acumulado				2,8305	

Capítulo 5. Filtración de iones metálicos en arcillas

Tabla 5.19 Resultados de retención de níquel en arcilla ZA-4 calcinada a 600 °C, fracción granulométrica de 420-355 µm, a 0,44 m/h.

No. de pasaje	C _o (ppm)	C (ppm)	% Retención	mg Ni ²⁺ /g material	µg Ni ²⁺ /g·min
1	1065	11,4	98,93	1,6462	164,62
2	1065	411	61,41	1,0219	102,19
3	1065	817	23,29	0,3875	38,75
Total acumulado				3,0556	

Tabla 5.20 Resultados de eliminación de níquel utilizando arcilla ZA-4 calcinada a 600 °C, fracción de 500-420 µm y velocidad de filtración de 0,44 m/h.

No. de pasaje	C _o (ppm)	C (ppm)	% Retención	mg Ni ²⁺ /g material	µg Ni ²⁺ /g·min
1	1072	13,9	98,70	1,6533	165,33
2	1072	494	53,92	0,9031	90,31
3	1072	777	27,52	0,4609	46,09
Total acumulado				3,0173	

Tabla 5.21 Resultados de filtración de níquel con arcilla ZA-4 calcinada a 600 °C, granulometría de 1000-500 µm y velocidad de filtración de 0,44 m/h.

No. de pasaje	C _o (ppm)	C (ppm)	% Retención	mg Ni ²⁺ /g material	µg Ni ²⁺ /g·min
1	1072	66,4	93,81	1,5712	157,12
2	1072	515	51,96	0,8703	87,03
3	1072	821	23,41	0,3922	39,22
Total acumulado				2,8337	

No obstante cabe recalcar que la concentración inicial de níquel es muy alta, y la arcilla tiene una capacidad de retención de níquel muy baja en comparación con la capacidad de retención de plomo (sección 5.1).

Debido a los bajos porcentajes de retención de níquel decidimos estudiar el efecto del pH porque cabía la posibilidad de que el ión níquel presentara cierta inestabilidad a pH ácido. Existe el antecedente del ión Cr^{6+} (reportado por Ribeiro^[13]), el cual se encuentra en la forma de ión $(\text{CrO}_4)^{2-}$ a valores de pH iguales o mayores a seis. Por lo tanto medimos los valores de pH de las soluciones de níquel utilizadas y estos datos se encuentran en la Tabla 5.22.

Tabla 5.22 Valores de pH de las soluciones de níquel.

C_o (ppm)	pH
10	5,25
100	4,51
500	4,00
1000	3,67

Como se puede ver en la tabla anterior, el valor de pH disminuye al aumentar la concentración y de acuerdo con la Figura 5.2, el porcentaje de retención disminuye al aumentar la concentración. De esta manera optamos por aumentar el valor de pH de la solución de 1000 ppm, pero encontramos que al añadir LiOH precipitaba $\text{Ni}(\text{OH})_2$; y lo mismo ocurría con la solución de 500 ppm.

A causa de los problemas presentados para aumentar el pH de las soluciones, decidimos utilizar la solución de 10 ppm y hacer pruebas de filtración a diferentes valores de pH con arcilla ZA-4 calcinada a 600 °C, fracción granulométrica de 355-212 μm y velocidad de filtración de 4,43 m/h. Los resultados se muestran en las Tablas 5.23-5.25.

Capítulo 5. Filtración de iones metálicos en arcillas

Tabla 5.23 Resultados de retención de níquel con arcilla ZA-4 calcinada a 600 °C cuya fracción granulométrica es de 355-212 μm , velocidad de filtración de 4,43 m/h y pH= 3,66.

No. de pasaje	C_o (ppm)	C (ppm)	% Retención	mg Ni^{2+} /g material	$\mu\text{g Ni}^{2+}$ /g·min
1	9,76	0,040	99,59	0,0152	15,1875
2	9,76	0,037	99,62	0,0152	15,1922
3	9,76	0,031	99,68	0,0152	15,2016
4	9,76	0,027	99,72	0,0152	15,2078
5	9,76	0,017	99,82	0,0152	15,2234
Total acumulado				0,0760	

Tabla 5.24 Resultados de eliminación de níquel utilizando arcilla ZA-4 calcinada a 600 °C, fracción de 355-212 μm , velocidad de filtración de 4,43 m/h y pH de 7,64.

No. de pasaje	C_o (ppm)	C (ppm)	% Retención	mg Ni^{2+} /g material	$\mu\text{g Ni}^{2+}$ /g·min
1	10,1	0,059	99,42	0,0157	15,689
2	10,1	0,021	99,79	0,0157	15,748
3	10,1	0,058	99,43	0,0157	15,691
Total acumulado				0,0471	

Tabla 5.25 Resultados de filtración de níquel a través de arcilla ZA-4 calcinada a 600 °C, con granulometría de 355-212 μm , a 4,43 m/h y pH= 8,72.

No. de pasaje	C_o (ppm)	C (ppm)	% Retención	mg Ni^{2+} /g material	$\mu\text{g Ni}^{2+}$ /g·min
1	10,1	0,028	99,72	0,0157	15,7375
2	10,1	0,022	99,78	0,0157	15,7469
3	10,1	0,022	99,78	0,0157	15,7469
Total acumulado				0,0471	

El ajuste del pH de las soluciones de níquel se obtuvo añadiendo HNO_3 o LiOH , según fuera el caso. Para complementar los resultados también se tomaron en cuenta los de la Tabla 5.8. En la Figura 5.4 se puede apreciar mejor la influencia del pH en el porcentaje de retención de níquel.

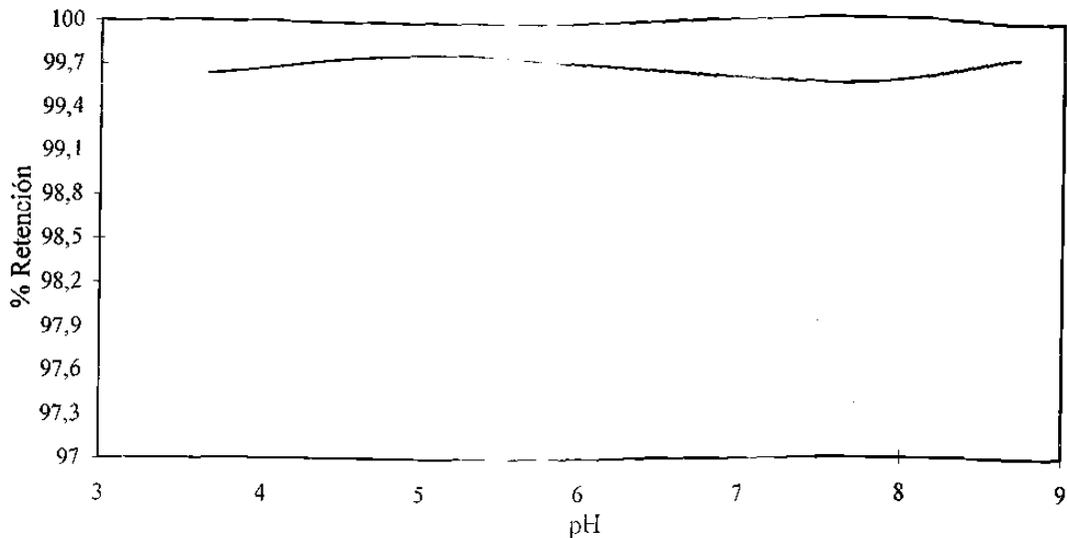


Figura 5.4 Efecto del pH en el porcentaje de retención de níquel en la arcilla ZA-4 calcinada a $600\text{ }^\circ\text{C}$ con granulometría de $355\text{-}212\text{ }\mu\text{m}$ a una velocidad de filtración de $4,43\text{ m/h}$ ($C_0 \approx 10\text{ ppm}$).

Como se puede observar en la Figura 5.4, el pH no afecta de manera significativa la capacidad de retención de níquel cuando la concentración inicial es baja; por lo tanto podemos confirmar que los bajos rendimientos en la eliminación de níquel son producidos por las altas concentraciones utilizadas y, como se explicará mas adelante (sección 5.5), el mecanismo de retención es gobernado por procesos físicos.

Por otra parte, si se tienen grandes concentraciones de níquel contaminando el agua, es posible tratarla provocando la precipitación de Ni(OH)_2 mediante el aumento del pH como primera fase; para separar una gran cantidad de níquel por decantación. Y

Capítulo 5. Filtración de iones metálicos con arcillas

después, será factible la purificación de la solución mediante filtración con arcilla, porque la solución resultante de la decantación tendrá una menor concentración de níquel.

5.3 Filtración de calcio

Realizamos algunos ensayos de filtración de calcio con la intención de utilizar las arcillas no sólo para eliminar metales pesados, sino también para disminuir la dureza del agua; lo cual se logra disminuyendo la concentración de los iones de calcio y magnesio principalmente. Además, se sabe que estos iones pueden substituir a los iones potasio que ocupan los espacios entre las capas de los materiales arcillosos si este fuera un mecanismo posible en el corto espacio de tiempo de una filtración.

Desafortunadamente, como puede verse en las Tablas 5.26 a 5.29, los resultados no fueron buenos; e inclusive encontramos que la arcilla ZA-4 desprende pequeñas cantidades de calcio cuando utilizamos altas concentraciones iniciales de este ión (Tabla 5.26), motivo por el cual representamos el porcentaje de retención con números negativos.

Tabla 5.26 Resultados de retención de calcio utilizando arcilla ZA-4 calcinada a 600 °C, granulometría de 355-212 μm y velocidad de filtración de 4-5 m/h.

No. de pasaje	C_0 (ppm)	C (ppm)	Retención (%)	mg Ca^{2+} /g material	$\mu\text{g Ca}^{2+}$ /g·min
1	10,2	17,1	-70	-	----
2	10,2	15,6	-53	--	----
3	10,2	14,6	-44	-	----
4	10,2	14,2	-40	-	----
5	10,2	13,8	-35	--	----

Capítulo 5. Filtración de iones metálicos

5.1. Arcillas

Tabla 5.27 Resultados de filtración de Ca^{2+} a través de arcilla ZA-4 calcinada a 600 °C, fracción de 355-212 μm y velocidad de flujo de 4,43 m/h.

Tabla 5.27 Resultados de filtración de Ca^{2+} a través de arcilla ZA-4 calcinada a 600 °C, fracción de 355-212 μm y velocidad de flujo de 4,43 m/h.

No. de pasaje	C_0 (ppm)	C (ppm)	
1	104	57,6	
2	104	92,8	
3	104	97,0	
4	104	99,2	
5	104	98,7	
			Tiempo de filtración

Concentración de Ca^{2+} en el material	$\mu\text{g } Ca^{2+}/\text{g}\cdot\text{min}$
25	72,5
75	17,5
119	10,9
175	7,5
233	8,3
307	

Tabla 5.28 Resultados de eliminación de Ca^{2+} a través de arcilla ZA-4 calcinada a 600 °C, fracción granulométrica de 355-212 μm y velocidad de flujo de 5 m/h.

Tabla 5.28 Resultados de eliminación de Ca^{2+} a través de arcilla ZA-4 calcinada a 600 °C, fracción granulométrica de 355-212 μm y velocidad de flujo de 5 m/h.

No. de pasaje	C_0 (ppm)	C (ppm)	
1	1106	488	
2	1106	1048	
3	1106	1058	
4	1106	1079	
5	1106	1080	
			Tiempo de filtración

Concentración de Ca^{2+} en el material	$\mu\text{g } Ca^{2+}/\text{g}\cdot\text{min}$
56	965,6
106	90,6
170	75,0
232	42,2
306	40,6
380	

Capítulo 5. Filtración de iones metálicos

Tabla 5.29 Resultados de retención de calcio usando arcilla ZA-4 calcinada a 600 °C, con granulometría de 355-212 µm y a pH = 6,3

No. de pasaje	C ₀ (ppm)	C (ppm)	Tiempo (min)
1	10540	5140	
2	10540	10500	
3	10540	11020	
4	10540	10500	
5	10540	10700	
Total			15

En cambio con concentraciones de calcio de 100 y 1000 ppm obtuvimos mejores resultados, aunque aún así, la cantidad de calcio retenida es muy pequeña. Lo mismo ocurre con concentraciones de 10.000 ppm a las cuales también se observa que aumenta la concentración de calcio en la solución.

Este aumento de la concentración de calcio en la solución efluente es debido a que la arcilla contiene CaCO₃ libre (ver Tabla 5.3). Y al pasar la solución de calcio, que tiene un pH ≤ 6, se disuelve parte de este calcio, siendo arrastrado por la solución.

Y en la Tabla 5.30 podemos observar los resultados de un ensayo realizado con la arcilla Negro Campos, el cual compuestos como y níquel. Los resultados de este ensayo son mejores que los obtenidos con la arcilla ZA-4 (Tabla 5.28) es mucho mejor; tal y como sus resultados.

arcillas

usando arcilla

ZA-4 calcinada a 600 °C,

Concentración (ppm)	Retención (ppm)	Tiempo (min)	µg Ca ²⁺ /g·min
100	75		8437,5
1000	25		62,5
10000	---		---
100000	25		62,5
1000000	---		---
Total	15		

En cambio con concentraciones de calcio de 100 y 1000 ppm obtuvimos mejores resultados, aunque aún así, la cantidad de calcio retenida es muy pequeña. Lo mismo ocurre con concentraciones de 10.000 ppm a las cuales también se observa que aumenta la concentración de calcio en la solución.

Este aumento de la concentración de calcio en la solución efluente es debido a que la arcilla contiene CaCO₃ libre (ver Tabla 5.3). Y al pasar la solución de calcio, que tiene un pH ≤ 6, se disuelve parte de este calcio, siendo arrastrado por la solución.

Y en la Tabla 5.30 podemos observar los resultados de un ensayo realizado con la arcilla Negro Campos, el cual compuestos como y níquel. Los resultados de este ensayo son mejores que los obtenidos con la arcilla ZA-4 (Tabla 5.28) es mucho mejor; tal y como sus resultados.

Capítulo 5. Filtración de iones metales pesados

Tabla 5.30 Resultados de filtración con arcilla ZA-4 calcinada a 600 °C, fracción de 355-212 μm y velocidad de filtración de 4.0 ml/min.

No. de pasaje	C ₀ (ppm)	C (ppm)	% Retención
1	1106	153	86,3
2	1106	541	50,5

Por último cabe mencionar que se utilizaron también experimentos de filtración con carbón activado porque no se obtuvieron los resultados deseados con las arcillas.

5.4 Filtración con dos camaras

En la Tabla 5.31 se muestran los resultados obtenidos de la filtración de plomo usando arcilla ZA-4 calcinada a 600 °C en dos fracciones granulométricas, una de 1000-500 μm y la otra de 500-420 μm. Como se puede ver en dicha tabla los resultados son muy buenos, esto nos da una idea de que podemos utilizar gran cantidad de arcilla y obtener casi la misma eficiencia de retención (reportada por el fabricante), que si utilizamos solo la fracción de 500-420 μm bajo la misma condición de velocidad de filtración si queremos aumentar la velocidad de filtración si queremos

arcillas

Tabla 5.31 Resultados de filtración con arcilla ZA-4 calcinada a 600 °C, fracción de 1000-500 μm y velocidad de filtración de 4.0 ml/min.

No. de pasaje	C ₀ (ppm)	C (ppm)	% Retención
1	1106	153	86,3
2	1106	541	50,5

varon a utilizar los experimentos de filtración con carbón activado porque no se obtuvieron los resultados deseados con las arcillas.

En la Tabla 5.31 se muestran los resultados obtenidos de la filtración de plomo usando arcilla ZA-4 calcinada a 600 °C en dos fracciones granulométricas, una de 1000-500 μm y la otra de 500-420 μm. Como se puede ver en dicha tabla los resultados son muy buenos, esto nos da una idea de que podemos utilizar gran cantidad de arcilla y obtener casi la misma eficiencia de retención (reportada por el fabricante), que si utilizamos solo la fracción de 500-420 μm bajo la misma condición de velocidad de filtración si queremos aumentar la velocidad de filtración si queremos

Capítulo 5. Filtración de iones metálicos en arcillas

Tabla 5.31 Resultados de filtración de plomo utilizando dos capas de arcilla ZA-4 calcinada a 600 °C, la primera capa (arriba) tiene una granulometría de 1000-500 µm y la segunda (abajo) tiene granulados de 500-420 µm; velocidad de filtración de 4,43 m/h.

No. de pasaje	C _o (ppm)	C (ppm)	% Retención	mg Pb ²⁺ /g material	µg Pb ²⁺ /g·min
1	1014	0,066	99,99	1,5843	1584,27
2	1014	14,9	98,53	1,5611	1561,09
3	1014	78,8	92,23	1,4612	1461,25
4	1014	177	82,54	1,3078	1307,81
5	1014	300	70,41	1,1156	1115,62
Total acumulado				7,0300	

También hicimos ensayos de filtración de níquel con dos capas, en las cuales encontramos que la capa que presenta los peores resultados individualmente, es la que gobierna el proceso de retención (ver Tabla 5.32).

Tabla 5.32 Resultados de retención de níquel usando arcilla ZA-4 calcinada a 600 °C, en dos capas, una de 420-355 µm (arriba) y otra de 355-212 µm (abajo); a una velocidad de filtración de 4,43 m/h.

No. de pasaje	C _o (ppm)	C (ppm)	% Retención	mg Ni ²⁺ /g material	µg Ni ²⁺ /g·min
1	1011	127	87,44	1,3812	1381,25
2	1011	480	52,52	0,8297	829,687
3	1011	719	28,88	0,4562	456,25
4	1011	854	15,53	0,2453	245,312
5	1011	916	9,39	0,1484	148,437
Total acumulado				3,0608	

En la Tabla 5.32 se puede apreciar que la filtración de níquel con dos capas, una de 420-355 µm y la otra de 355-212 µm, de arcilla ZA-4 es ligeramente mayor que

Capítulo 5. Filtración de iones metálicos en arcillas

la filtración con sólo la fracción de 420-355 μm (Tabla 5.14); pero también es un poco menor que la retención con la fracción de 355-212 μm (Tabla 5.11). Esto da de nuevo la idea de que es el mayor o menor contacto (área) entre el material filtrante y los contaminantes, lo que gobierna el proceso de filtración.

Por otra parte, si utilizamos dos materiales diferentes en un filtro, por ejemplo arcilla ZA-4 y carbón activado, veremos que el porcentaje de retención no aumenta pero la cantidad de níquel por gramo de material si aumenta ligeramente (Tabla 5.33). Además esta no es la única ventaja, sino que al utilizar carbón activado se eliminan otros contaminantes del agua que en este trabajo no hemos considerado; como por ejemplo los malos olores y sabores desagradables.

Tabla 5.33 Resultados de filtración de níquel a través de: Carbón activado, fracción de 420-355 μm (capa superior) y arcilla ZA-4 calcinada a 600°C, fracción de 420-355 μm (capa inferior); a 4,43 m/h.

No. de pasaje	C_o (ppm)	C (ppm)	% Retención	mg Ni^{2+} /g material	$\mu\text{g Ni}^{2+}$ /g·min
1	1011	138	86,35	1,8496	1849,58
2	1011	547	45,89	0,9830	983,051
3	1011	793	21,56	0,4619	461,864
4	1011	895	11,47	0,2458	245,763
5	1011	943	6,73	0,1441	144,068
Total acumulado				3,6844	

Para complementar los resultados de la Tabla 5.33, decidimos verificar si la eficiencia de retención es afectada por la posición de las capas; es decir, si es mejor cuando la solución pasa primero a través del carbón activado o cuando la primera capa filtrante es arcilla. En la Tabla 5.34 se muestran los resultados obtenidos utilizando primero una camada de arcilla ZA-4 y enseguida una de carbón activado, ambas de la misma granulometría.

Capítulo 5. Filtración de iones metálicos en arcillas

Tabla 5.34 Resultados de retención de níquel en: arcilla ZA-4 calcinada a 600 °C (primera capa) y Carbón activado (segunda capa), ambos con granulometría de 420-355 μm y a una velocidad de filtración de 4,43 m/h.

No. de pasaje	C_0 (ppm)	C (ppm)	% Retención	mg Ni^{2+} /g material	$\mu\text{g Ni}^{2+}$ /g·min
1	1011	156	84,57	1,8114	1811,44
2	1011	590	41,64	0,8919	891,949
3	1011	808	20,08	0,4301	430,085
4	1011	896	11,37	0,2436	243,644
5	1011	943	6,73	0,1441	144,068
Total acumulado				3,5211	

Si comparamos los resultados de las Tablas 5.33 y 5.34 podemos comprobar que si hay una ligera diferencia aunque no significativa. Esta información es importante porque después de lavar un filtro con dos o mas capas, éstas sedimentarán de acuerdo a su densidad; en este caso la arcilla sedimentará mas rápido que el carbón activado y por lo tanto tenderá a acomodarse en el fondo del filtro (segunda capa).

5.5 Mecanismo de retención

En la bibliografía se reportan algunos trabajos de adsorción de iones metálicos en arcillas^[4,6,10,19], en los cuales mencionan que el mecanismo de adsorción se lleva a cabo por intercambio catiónico siendo éste posible porque la arcilla está en contacto con la solución contaminante durante periodos de tiempo muy largos. En cambio, para el proceso de filtración no encontramos reportado cuál podría ser el mecanismo de fijación de cationes en arcillas.

Por lo tanto decidimos estudiar el mecanismo de retención de iones metálicos en arcillas por filtración; para lo cual hicimos algunos análisis complementarios de acoplamiento de plasma inducido a las soluciones efluentes del filtro. Estos análisis consistieron en medir la concentración de los cationes intercambiables de las arcillas en

Capítulo 5. Filtración de iones metálicos en arcillas

las soluciones efluentes, para determinar si ocurre el proceso de intercambio catiónico entre los cationes de la arcilla y los cationes contaminantes.

En la Tabla 5.35 se muestran algunos análisis hechos al agua destilada pura y al agua destilada pasada por el filtro. Como podrán ver en esta tabla, ambas arcillas desprenden, en mayor o menor proporción, cierta cantidad de cationes; motivo por el cual observamos que en el caso de la filtración de calcio, obtenemos mayor concentración de este ión a la salida del filtro que a la entrada (sección 5.3).

Tabla 5.35 Análisis químico del agua destilada pura y agua destilada pasada por el filtro a 4,43 m/h utilizando las arcillas ZA-4 y Negro Campos, calcinadas a 600 °C y granulometría de 355-212 μm .

	Al ³⁺ (ppm)	Fe ³⁺ (ppm)	Mn ²⁺ (ppm)	Mg ²⁺ (ppm)	Ca ²⁺ (ppm)	Na ⁺ (ppm)	K ⁺ (ppm)
ZA-4							
1 ^{er} pasaje	0,278	0,138	<0,005	1,01	19,9	6,04	6,29
4 ^o pasaje	0,322	0,112	<0,005	0,41	8,6	0,91	3,25
Negro Campos							
1 ^{er} pasaje	1,1	0,37	<0,005	2,45	9,66	126	25,7
2 ^o pasaje	0,65	0,26	<0,005	0,20	0,17	13,5	3,01
3 ^{er} pasaje	0,70	0,28	<0,005	0,20	0,07	4,43	1,14
Agua destilada pura	<0,025	<0,010	<0,005	<0,005	<0,005	<0,100	<0,100

Cabe señalar que en la tabla anterior se observa que la arcilla Negro Campos desprende una gran cantidad de sodio y potasio; desgraciadamente no realizamos mas pruebas con esta arcilla pero creemos que sería un buen tema para desarrollar a futuro.

De igual manera analizamos las soluciones efluentes de las filtraciones de plomo, níquel y calcio. Nuestra hipótesis era que si el mecanismo de retención durante la filtración se debía a un intercambio iónico, entonces la concentración del contaminante

Capítulo 5. Filtración de iones metálicos en arcillas

(Pb, Ni o Ca) retenida debía ser aproximadamente igual a la concentración de los iones que desprende la arcilla (Na, Al, Fe, Mn, Mg, K y Ca).

Como se puede ver en la Tabla 5.36, en la filtración de plomo la cantidad de iones que desprende la arcilla es mucho menor que la cantidad de plomo que retiene.

Tabla 5.36 Análisis químico de las soluciones efluentes de la filtración de plomo con arcilla ZA-4 calcinada a 600 °C, 355-212 μm . A) Concentración inicial de plomo = 1018 ppm, a 4,43 m/h. B) Concentración inicial de plomo = 1029 ppm, a 0,44 m/h.

No. pasaje	Pb ²⁺ retenido (ppm)	Al ³⁺ (ppm)	Fe ³⁺ (ppm)	Mn ²⁺ (ppm)	Mg ²⁺ (ppm)	Ca ²⁺ (ppm)	Na ⁺ (ppm)	K ⁺ (ppm)
A)								
2	1017,975	0,424	0,009	<0,005	7,88	180	1,10	---
3	1017,975	---	---	---	8,04	186	---	---
6	1007,3	---	---	---	8,03	167	---	---
B)								
2	1028,975	0,0641	0,0233	<0,005	11,2	173	3,29	12,7
4	1028,975	0,0622	<0,010	<0,005	10,7	178	2,21	16,6
6	1028,975	0,0586	<0,010	<0,005	8,30	183	1,98	27,0

En la filtración de níquel encontramos que a concentraciones bajas (10 ppm) de níquel, la arcilla desprende mas de 10 ppm de calcio principalmente (Tabla 5.37); pero a concentraciones mayores (100 y 1000 ppm), la cantidad de calcio en la solución efluente es menor a la cantidad de níquel retenida (Tablas 5.38 y 5.39).

Capítulo 5. Filtración de iones metálicos en arcillas

Tabla 5.37 Resultados del análisis químico de las soluciones efluentes de la filtración de níquel con arcilla ZA-4 calcinada a 600 °C, 355-212 μm , a 4,43 m/h y concentración inicial de níquel de 9,85 ppm.

No. pasaje	Ni ²⁺ retenido (ppm)	Al ³⁺ (ppm)	Fe ³⁺ (ppm)	Mn ²⁺ (ppm)	Mg ²⁺ (ppm)	Ca ²⁺ (ppm)	Na ⁺ (ppm)
1	9,83	0,349	0,113	<0,005	0,469	10	0,442
2	9,827	0,236	0,059	<0,005	0,571	12,6	0,491
3	9,83	0,244	0,045	<0,005	0,542	12,3	0,446
4	9,839	0,216	0,036	<0,005	0,565	12,8	0,445
5	9,84	0,202	0,024	<0,005	0,550	12,8	0,360
6	9,839	0,216	0,028	<0,005	0,562	12,9	0,340
7	9,84	0,215	0,033	<0,005	0,570	13,1	0,306
8	9,84	0,225	0,021	<0,005	0,574	13,2	0,302

Tabla 5.38 Análisis de las soluciones efluentes de la filtración en arcilla ZA-4 calcinada a 600 °C, fracción de 355-212 μm y velocidad de filtración de 4,43 m/h. Concentración inicial = 99,4 ppm de níquel.

No. pasaje	Ni ²⁺ retenido (ppm)	Al ³⁺ (ppm)	Fe ³⁺ (ppm)	Mn ²⁺ (ppm)	Mg ²⁺ (ppm)	Ca ²⁺ (ppm)	Na ⁺ (ppm)
1	98,48	0,356	0,163	<0,005	1,34	31,7	1,07
2	99,063	0,188	0,063	<0,005	2,52	57,3	0,975
3	99,252	0,128	0,032	<0,005	2,58	58,7	0,943
4	99,115	0,157	0,035	<0,005	2,71	59,9	0,714
5	99,369	0,095	0,022	<0,005	2,84	60,6	0,554
6	99,247	0,098	0,017	<0,005	3,04	62,0	0,496
7	99,077	0,119	0,022	<0,005	3,29	62,1	0,417

Capítulo 5. Filtración de iones metálicos en arcillas

Tabla 5.39 Resultados del análisis de las soluciones después de la filtración de níquel con arcilla ZA-4 calcinada a 600 °C, 355-212 μm y velocidad de filtración de 4,43 m/h; concentración inicial de níquel = 1051 ppm.

No. pasaje	Ni ²⁺ retenido (ppm)	Al ³⁺ (ppm)	Fe ³⁺ (ppm)	Mn ²⁺ (ppm)	Mg ²⁺ (ppm)	Ca ²⁺ (ppm)	Na ⁺ (ppm)
1	1038,5	0,936	0,107	<0,005	12,1	283	1,29
2	748	---	---	---	23,6	419	---
4	141	---	---	---	5,10	96,9	---
5	89	<0,025	0,034	<0,005	2,77	72,4	0,990

Aparentemente estos resultados nos indican que efectivamente se lleva a cabo un intercambio catiónico entre el níquel y calcio; pero hay que recordar que la arcilla tiene CaCO₃ libre y éste es fácil de disolver a pH bajo, y las soluciones de níquel tienen pH bajo (Tabla 5.22). Además el calcio liberado en estas soluciones es mayor que con agua destilada, pH de 7 (ver Tabla 5.35). Para confirmar esto, realizamos un ensayo de filtración de HCl 0,1 M y los resultados nos revelan que realmente ocurre una gran disolución de CaCO₃ cuando la solución tiene pH ácido (ver Tabla 5.40).

Tabla 5.40 Resultados de filtración de HCl 0,1 M a través de arcilla ZA-4 calcinada a 600 °C, fracción de 355-212 μm y velocidad de filtración de 4,43 m/h.

No. pasaje	Al ³⁺ (ppm)	Fe ³⁺ (ppm)	Mn ²⁺ (ppm)	Mg ²⁺ (ppm)	Ca ²⁺ (ppm)	Na ⁺ (ppm)	K ⁺ (ppm)
HCl 0,1 M	<0,05	<0,01	<0,005	0,187	0,033	2,74	0,247
1	<0,05	<0,01	0,232	83,9	1163	41,7	57,4
2	141	6,27	2,06	41,0	1536	16,3	115
3	271	25,1	1,61	24,7	1074	12,2	85,5
4	251	32,4	1,18	18,7	595	10,3	56,4
5	182	30,4	0,864	12,7	292	7,80	37,6

Capítulo 5. Filtración de iones metálicos en arcillas

Por otra parte, los análisis de las soluciones efluentes de la filtración de calcio (Tablas 5.41-5.44) concuerdan con los resultados de plomo; ya que no se observa que la concentración de los iones provenientes de la arcilla se aproxime a la concentración del ión retenido (en este caso calcio).

Tabla 5.41 Resultados del análisis de las soluciones efluentes de la filtración de calcio con arcilla ZA-4 calcinada a 600 °C, 355-212 μm , 4,43 m/h y concentración inicial de calcio = 10,2 ppm.

No. pasaje	Ca ²⁺ retenido (ppm)	Mg ²⁺ (ppm)	Na ⁺ (ppm)	K ⁺ (ppm)	Ca ²⁺ (ppm)
1	0	0,93	2,04	4,21	17,1
2	0	0,77	0,98	3,61	15,6
3	0	0,70	0,74	3,40	14,6
4	0	0,66	0,58	3,22	14,2
5	0	0,66	0,49	3,20	13,8

Tabla 5.42 Análisis de las soluciones después de la filtración de calcio en arcilla ZA-4 calcinada a 600 °C, granulometría de 355-212 μm , velocidad de filtración de 4,43 m/h y concentración inicial = 104 ppm de calcio.

No. pasaje	Ca ²⁺ retenido (ppm)	Mg ²⁺ (ppm)	Na ⁺ (ppm)	K ⁺ (ppm)	Ca ²⁺ (ppm)
1	46,4	2,32	2,01	5,61	57,6
2	11,2	3,63	1,85	7,48	92,8
3	7	3,62	1,09	7,42	97,0
4	4,8	3,52	0,71	6,94	99,2
5	5,3	3,32	0,51	6,58	98,7

Capítulo 5. Filtración de iones metálicos en arcillas

Tabla 5.43 Resultados del análisis químico de las soluciones efluentes de la filtración de calcio utilizando arcilla ZA-4 calcinada a 600 °C, fracción de 355-212 μm , a 4,43 m/h y concentración inicial de calcio = 1106 ppm.

No. pasaje	Ca ²⁺ retenido (ppm)	Mg ²⁺ (ppm)	Na ⁺ (ppm)	K ⁺ (ppm)	Ca ²⁺ (ppm)
1	618	16,0	2,83	15,7	488
2	58	15,2	1,89	20,9	1048
3	48	5,80	1,04	16,7	1058
4	27	2,64	0,78	12,7	1079
5	26	1,69	0,75	10,8	1080

Tabla 5.44 Análisis de las soluciones después de la filtración de calcio con arcilla ZA-4 calcinada a 600 °C, 355-212 μm , 4,43 m/h y concentración inicial = 10540 ppm de calcio.

No. pasaje	Ca ²⁺ retenido (ppm)	Mg ²⁺ (ppm)	Na ⁺ (ppm)	K ⁺ (ppm)	Ca ²⁺ (ppm)
1	5400	25,5	4,80	34,0	5140
2	40	7,98	3,35	37,3	10500
3	---	2,41	2,26	22,6	11020
4	40	1,32	1,94	16,2	10500
5	---	1,24	1,86	12,9	10700

De los resultados aquí presentados podemos concluir que el mecanismo que gobierna la filtración es un mecanismo de retención física principalmente; pero no se lleva a cabo el intercambio iónico porque éste necesita de periodos de tiempo mas largos para que el contacto entre el material filtrante y el filtrado sea mas íntimo, y el proceso de filtración es tan rápido que no favorece el intercambio iónico.

Pero debemos resaltar que esta conclusión la basamos en los resultados aquí presentados y estamos conscientes que este estudio no está completo ya que es necesario

Capítulo 5. Filtración de iones metálicos en arcillas

profundizar mas en este tema. Y además se debe continuar haciendo pruebas con arcilla Negro Campos para tratar de esclarecer el por qué esta arcilla presenta un gran desprendimiento de sodio y potasio.

CAPÍTULO 6.
REUTILIZACIÓN DE LOS GRANULADOS
ARCILLOSOS

6.1 Inertización de las sustancias retenidas

La preparación de las muestras y su análisis es descrito en la sección 2.8. La finalidad de estos ensayos es determinar el grado de inertización del contaminante retenido en la arcilla para poder utilizar los granulados arcillosos como materia prima de procesos cerámicos.

Para determinar la temperatura de cocción de las pastillas de arcilla realizamos pruebas a diferentes temperaturas, y posteriormente evaluamos el porcentaje de absorción de agua para cada una de las temperaturas ensayadas. Estos resultados se presentan en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1 Datos de porcentaje de absorción de agua para ambas arcillas, en función de la temperatura de cocción.

Material	Temperatura de cocción (°C)	Absorción de agua (%)
Arcilla ZA-4	1050	8,12
	1100	5,36
	1140	2,85
Arcilla Negro Campos	1050	2,53
	1100	0,85
	1140	0,03

Para la arcilla ZA-4 la mejor temperatura de cocción es de 1140 °C ya que a temperaturas menores, la absorción de agua es muy grande ; es decir, la pastilla es muy porosa. En cambio, la arcilla Negro Campos que funde a menor temperatura que ZA-4 (sección 3.2) presenta muy bajos porcentajes de absorción de agua a temperaturas mayores a 1100 °C ; y a 1050 °C obtenemos un porcentaje de absorción de agua de 2,53 que es muy parecido al de ZA-4 a 1140 °C. Por lo tanto decidimos utilizar las temperaturas de 1050 y 1140 °C para Negro Campos y ZA-4 respectivamente.

Capítulo 6. Reutilización de los granulados arcillosos

Las muestras fueron atacadas con una mezcla de ácido fluorhídrico y agua regia para disolver completamente la arcilla, y analizar la cantidad de contaminante que quedó retenido en la arcilla después de la cocción ya que durante este proceso puede ocurrir la volatilización de plomo y níquel.

En la Tabla 6.2 se muestran los resultados obtenidos y aquí podemos observar que los resultados de retención de níquel no son muy buenos ya que de éste se volatiliza de un 10 a un 20 %.

Mientras que para plomo en Negro Campos, los resultados no son muy buenos ya que se volatiliza cerca del 57%; en cambio con ZA-4 obtenemos 104,6% de retención, lo cual no es un dato confiable ya que M.J.P. Ribeiro^[13] reporta 69,7% de retención de plomo para la misma arcilla en igualdad de condiciones.

Este valor tan elevado que nosotros obtuvimos pudo ser causado por una cocción en la cual la muestra no estaba aislada y en libre contacto con la atmósfera del horno. Además sería lógico tener mayor volatilización de plomo y níquel en ZA-4, una vez que esta arcilla es mas refractaria y la sinterización ocurre a una temperatura mas elevada que en Negro Campos. Por todo esto, el resultado de plomo retenido en ZA-4 no es muy fiable y merece una confirmación posterior.

Capítulo 6. Reutilización de los granulados arcillosos

Tabla 6.2 Grado de incorporación de plomo y níquel en las arcillas ZA-4 y Negro Campos calcinadas a 600 °C, fracción 355-212 μm , después de su cocción.

Material	Pb^{2+}			Ni^{2+}		
	Q ₁	Q ₂	% Retención	Q ₁	Q ₂	% Retención
ZA-4	12,491	13,146	104,6	3,663	3,007	81,1
ZA-4*	---	0,081	---	---	0,038	---
Negro Campos	9,450	4,043	42,6	6,434	5,697	87,9
Negro Campos*	---	0,017	---	---	0,035	---

Q₁ y Q₂ representan la cantidad de contaminante retenido por la arcilla durante la filtración y después de la cocción respectivamente (en mg/g). * Arcilla no usada en la filtración.

En el análisis que se hizo a las arcillas no utilizadas en la filtración podemos confirmar que estas arcillas casi no tienen este tipo de iones en su estructura debido a que los valores que obtuvimos son muy bajos.

Ahora conociendo la cantidad de contaminante que se retuvo en la arcilla después de la cocción, disolvimos otras muestras con agua regia y analizamos la solución obtenida para determinar si el contaminante retenido se queda en la pieza cerámica o es fácil de lixiviar; es decir, para determinar el grado de inertización. Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla 6.3.

Tabla 6.3 Grado de inertización de plomo y níquel en granulados arcillosos de ZA-4 y Negro Campos (fracción 355-212 μm).

Material	Pb^{2+}			Ni^{2+}		
	Q ₂	Q ₃	% Inertización	Q ₂	Q ₃	% Inertización
ZA-4	13,146	0,793	93,9	3,007	0,002	99,9
Negro Campos	4,043	0,002	99,9	5,697	0,051	99,1

Q₂ es la cantidad de contaminante retenido después de la cocción y Q₃ representa la cantidad de contaminante lixiviado con agua regia (en mg/g).

Contrario a los resultados de retención, los resultados de inertización son muy buenos ya que obtuvimos valores mayores al 90 %. Con esto comprobamos que después de cocida la arcilla, el contaminante ya no representa un riesgo hacia el medio ambiente en general.

A pesar de esto, los resultados obtenidos con plomo en ZA-4 son los menos atractivos, aunque aún así es parecido al de Ribeiro^[13] (94,8%). Pero este valor es lógico porque si no ha ocurrido una gran pérdida por volatilización, es natural que ahora el ataque con ácido disuelva más plomo; ya que la cantidad en la muestra cocida es mayor. Al contrario, en Negro Campos, la gran pérdida durante la cocción dio por resultado una muy pequeña cantidad en la arcilla cocida, que se mantiene estable en el interior del material.

El único inconveniente que encontramos es la volatilización de plomo y níquel durante la cocción; pero esto podría solucionarse buscando la velocidad de calentamiento en la cual la volatilización sea mínima y que a la vez no afecte las reacciones de sinterización.

CAPÍTULO 7.
CONCLUSIONES

Capítulo 7. Conclusiones

Gracias a los análisis que se realizaron a las arcillas, se logró obtener una caracterización completa de éstas siendo posible predecir el comportamiento de estos materiales en los ensayos de filtración.

La composición química de la arcilla es un factor muy importante en la filtración de iones metálicos ya que se comprobó que el mineral arcilloso montmorilonita ayuda a mejorar la retención de los cationes metálicos en la arcilla.

La esfericidad y distribución granulométrica de los lechos arcillosos son determinantes en la densidad de empaquetamiento de los granulados y con estos parámetros es posible variar la eficiencia de filtración. Además, se pudo controlar la velocidad de filtración, y por ende la eficiencia de retención, variando la presión en el filtro mediante un manómetro de columna de agua.

Por otra parte, se comprobó que al tener una arcilla mas plástica, su resistencia al lavado será menor ya que sus granulados serán mas fáciles de fragmentar por efecto de la fricción con el agua y aire.

La retención de plomo y níquel en arcillas es mejor en comparación con carbón activado. Pero al utilizar filtros de dos camadas con estos materiales, la eficiencia de retención de dichos iones no aumenta considerablemente aunque es probable que la eliminación de otros contaminantes (como mal olor, sabores desagradables, etc.) mejore. Este es un tema interesante para desarrollar en trabajos posteriores.

Se determinó que el proceso que gobierna el mecanismo de retención es físico, sin que llegue a ocurrir el intercambio catiónico ; pero este es otro tema en el cual se debe profundizar mas.

Capítulo 7. Conclusiones

Y por último, al evaluar el grado de inertización de los iones contaminantes retenidos en la arcilla, concluimos que es factible la reutilización de los granulados arcillosos en procesos cerámicos después de su uso como materiales filtrantes. Ya que con los elevados valores de inertización conseguidos, se pueden fabricar piezas cerámicas sin riesgo de que se presenten efectos tóxicos.

BIBLIOGRAFÍA

Bibliografía

- [1] K. J. Ives, "A new concept of filterability", *Wat. Tech.*, Vol. 10, No. 5/6, pág. 123-137, 1978.
- [2] K. J. Ives, "Testing of filter media", *J. Water SRT-Aqua*, Vol. 39, No. 3, pág. 144-151, 1990.
- [3] Celso Figueiredo, "Argilas, o que são e para que servem", Editorial Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1988.
- [4] J. Cheng, K. S. Subramanian, C. L. Chakrabarti, R. Guo, Xiaojie Ma, Yanjia Lu y W. F. Pickering, "Adsorption of low levels of lead (II) by granular activated carbon", *J. Environ. Sci. Health*, Vol. 28, No. 1, pág. 57-71, 1993.
- [5] B. E. Reed, M. Jamil, B. Thomas, "Effect of pH, empty bed contact time and hydraulic loading rate on lead removal by granular activated carbon columns", *Water Environment Research*, Vol. 68, No. 5, pág. 877-882, 1996.
- [6] S. Hawash, H. El-Abd, M. S. El-Geundi, M. M. Nassar y J. Y. Farah, "Useful adsorption equilibriums by means of natural clay", *Adsorpt. Sci. Technol.*, Vol. 9, No. 4, pág. 231-243, 1992.
- [7] Norma NOM-PA-CCA-031/93, publicada en el Diario Oficial de la Federación, Tercera sección, 28 de Junio de 1993, pág. 116-120.
- [8] Norma NOM-PA-CCA-032/93, publicada en el Diario Oficial de la Federación, Tercera sección, 28 de Junio de 1993, pág. 121-124.
- [9] Norma NOM-124-SSA1-1994, publicada en el Diario Oficial de la Federación, Primera sección, 18 de Enero de 1996, pág. 41-46.
- [10] N. C. Das y M. Bandyopadhyay, "Removal of lead by vermiculite medium", *Applied Clay Science*, Vol. 6, pág. 221-231, 1991.
- [11] N. C. Das y M. Bandyopadhyay, "Determination of the rate-limiting step of lead removal by vermiculite", *Applied Clay Science*, Vol. 6, pág. 403-410, 1992.
- [12] T. Kowalski, "Treatment of polluted waters on dolomite beds", *Environment Protection Engineering*, Vol. 17, No. 3-4, pág. 49-55, 1991.
- [13] Manuel J. P. Ribeiro, "Processamento de filtros argilosos para purificação de água", *Tesis de maestría*, Universidad de Aveiro, 1997.

Bibliografía

- [14] P. de Souza Santos, "Ciência e tecnologia de argilas", Editorial Edgard Blücher Ltda., Vol. 1, Segunda edición, São Paulo, 1989.
- [15] Manuel Salvat, "Enciclopedia Salvat de las ciencias", Minerales, Tomos 7-8, Editorial Salvat, S.A., Pamplona, 1968.
- [16] Fernando Rodriguez Barajas, comunicación privada.
- [17] D. G. Stevenson, "The specification of filtering materials for rapid-gravity filtration", *J. IWEM*, Vol. 8, pág. 527-533, Octubre, 1994.
- [18] K. J. Ives, "Water filtration through granular materials", *Industrial Minerals*, pág. 41-43, Mayo, 1993.
- [19] E. G. Pradas, M. Villafranca Sánchez, F. Cantón Cruz, M. Socías Viciano y M. Fernández Pérez, "Adsorption of cadmium and zinc from aqueous solution on natural and activated bentonite", *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, Vol. 59, pág. 289-295, 1994.
- [20] M. C. Hermosin y J. Cornejo, "Removing 2,4-D from water by organo-clays", *Chemosphere*, Vol. 24, No. 10, pág. 1493-1503, 1992.
- [21] Arthur E. Martell y Robert D. Hancock, "Metal complexes in aqueous solutions", Plenum press, pág. 48, 1996.
- [22] Louis W. Chang, "Toxicology of metals", Lewis publishers, pág. 55-60, 245-251, 261, 262, 1996.
- [23] L. Smart y E. Moore, "Química del estado sólido, una introducción", Editorial Addison-Wesley Iberoamericana, Primera edición en español, 1995.
- [24] Joint Committee on Powder Diffraction Standards. International centre for diffraction data, 1993.

ANEXOS

Anexo A

Ejemplo de cálculo de esfericidad para las partículas de la fracción granulométrica 355-212 μm de la arcilla Negro Campos:

d_m —diámetro medio de la fracción granulométrica = 0,2835 mm

ρ_s —densidad de la arcilla = 2680 kg/m³

ρ —densidad del agua (a 24 °C) = 997 kg/m³

U_q —velocidad de caída (promedio de 20 partículas)=22,38 mm/s=22,38x10⁻³ m/s (a 24 °C)

μ —viscosidad del agua (a 24 °C) = 0,911x10⁻³ kg/m·s

g —aceleración de la gravedad = 9,81 m/s²

Utilizando la ecuación (3.1): $C_D / Re = [4 g (\rho_s - \rho) \mu] / 3 \rho^2 U_q^3$

$$C_D / Re = [4 \times 9,81 (2680 - 997) \times 0,911 \times 10^{-3}] / [3 \times 997^2 (22,38 \times 10^{-3})^3]$$
$$C_D / Re = 1,798$$

Conociendo el valor del coeficiente C_D/Re podemos obtener el valor del número de Reynolds (Re) en la curva de Camp (Figura 3.12). En este caso tenemos que $Re \approx 3,77$

Ahora conociendo el valor de Re se puede calcular el valor del diámetro hidráulico de las partículas (d_h) utilizando la ecuación (2.1):

$$d_h = \mu Re / \rho U_q = [0,911 \times 10^{-3} \times 3,77] / [997 \times 22,38 \times 10^{-3}]$$
$$d_h = 1,538 \times 10^{-4} \text{ m} = 0,1538 \text{ mm}$$

Y por último obtendremos la esfericidad de las partículas (Ψ) mediante la ecuación (3.2):

$$\Psi = d_h / d_m = 0,1538 / 0,2835$$
$$\Psi = 0,5424$$

Anexo B

Ejemplo de cálculo de la densidad de empaquetamiento (De), de la porosidad de un lecho (ϵ) y del factor S (área superficial por unidad de volumen de lecho); para la arcilla Negro Campos, fracción 355-212 μm :

V_o —volumen aparente ocupado = 62 cm^3

M —masa del medio filtrante = 64 g

ρ_s —densidad de la arcilla = 2,68 g/cm^3

Ψ —esfericidad de las partículas (Negro Campos, 355-212 μm) = 0,5424

d_h —diámetro hidráulico de la fracción granulométrica (arcilla Negro Campos)= 0,1538 mm

Utilizando la ecuación (2.2) podemos conocer la densidad de empaquetamiento (De):

$$De = 64 / V_o = 64 / 62$$

$$De = 1,0323$$

Mediante la ecuación (3.3) es posible calcular la porosidad del lecho granulado:

$$\epsilon = 1 - (M / \rho_s V_o) = 1 - [64 / (2,68 \times 62)]$$

$$\epsilon = 0,6148$$

Y conociendo el valor de ϵ podemos calcular el valor del factor S mediante la ecuación (3.4):

$$S = 6 (1 - \epsilon) / \Psi d_h = 6 (1 - 0,6148) / (0,5424 \times 0,1538)$$

$$S = 27,7052$$

