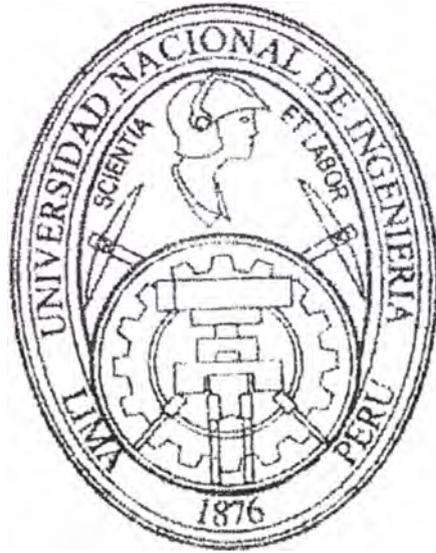


UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA Y MANUFACTURERA



**“EVALUACION DE ARCILLAS ACTIVADAS COMO
ADSORBENTES DE EFLUENTES INDUSTRIALES CON
CONTENIDO DE CROMO”**

TESIS

*PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE
INGENIERO QUIMICO*

JUAN HAZEM FAYAD SAM NIEGO

LIMA – PERU

1998

*Aunque sea difícil el andar,
es posible romper
la barrera de las limitaciones
y sentir que se consiguió
lo deseado.*

EL AUTOR

El presente trabajo es para mí, fruto de muchos días de esfuerzo, voluntad y pasión por querer entregar, lo mejor de manera simbólica o pequeña, algo que contribuya con la investigación nacional, tan olvidada y poco atendida en nuestra profesión de Ingenieros químicos. Espero que este desarrollo no se detenga en nuestra alma mater, por el contrario, se abra paso a nuevas e innovadoras tecnologías que se preocupen por la preservación de nuestro medio ambiente.

Agradezco a todas las Instituciones y personas que hicieron posible esta tarea y que merecen ser mencionadas: CONCYTEC, Laboratorio 21 de Investigación y Ciencias Aplicadas, los jefes de laboratorio de la Facultad de Ingeniería Química y el personal administrativo que labora en ellos, el personal de la biblioteca, y a la empresa Degrémont Perú en la cual trabajo.

Agradezco de manera especial a mis padres por acompañarme con su constante apoyo y paciencia. Para terminar, deseo dedicar esta obra a las tres mujeres que influenciaron sobre mi tesis por su coraje, apoyo y amor; mi abuela Felicia, mi madre Teresa y mi amiga Karina.

INDICE

I.	INTRODUCCIÓN GENERAL	2
II.	RESUMEN	9
III.	ANTECEDENTES	
	III.1. Antecedentes a nivel nacional	13
	III.2. Antecedentes a nivel internacional .	17
IV.	MATERIA PRIMA Y MATERIALES	
	IV.1. Bentonita	
	IV.1.1. Descripción y ocurrencia	25
	IV.1.2. Composición química y mineralogía	26
	IV.1.3. Clasificación de las Bentonitas	32
	IV.1.4. Propiedades térmicas	32
	IV.2. Aplicaciones industriales de la Bentonita	36
	IV.3. Activación de Bentonitas	42
V.	CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL DE LA BENTONITA	
	V.1. Descripción de equipos y técnicas Experimentales	46
	V.2. Reactivos químicos utilizados	49
	V.3. Selección de la materia prima	49

V.4.	Caracterización de los materiales Seleccionados	
V.4.1.	Análisis estructural	58
V.4.2.	Análisis elemental	63
V.4.3.	Propiedades físicas	64
V.4.4.	Análisis textural	65
V.5.	Proceso de Activación a nivel Laboratorio	65

VI. EMPLEO DE LAS BENTONITAS ACTIVADAS PARA LA ADSORCIÓN DEL CROMO

VI.1.	Planteamiento del problema	70
VI.2.	Adsorción de cromo hexavalente en las arcillas activadas	
VI.2.1.	Descripción del método	77
VI.2.2.	Resultados experimentales y discusión	80
VI.3.	Adsorción de cromo contenido en un efluente industrial	
VI.3.1.	Características del efluente Industrial	93
VI.3.2.	Optimización de las variables involucradas en la adsorción .	95
VI.3.3.	Resultados experimentales y discusión	96
VI.3.3.1.	Con Respecto a la Adsorción	96
VI.3.3.2.	Con Respecto a la Activación	107

VI.4. Aplicación de la arcilla como adsorbente en la industria de cueros	117
VI.4.1. Evaluación de una planta de tratamiento de aguas residuales crómicas	118
VI.4.1.1. Información Básica	118
VI.4.1.2. Dimensionamiento de los equipos	119

VII. EVALUACIÓN ECONÓMICA

VII.1. Análisis de las importaciones y exportaciones de materias primas ...	127
VII.2. Costo estimado de la arcilla Activada	133
VII.2.1. Costo de Manufactura de la Arcilla Activada	134
VII.3. Estudio económico estimado de una planta de tratamiento de aguas residuales	136

VIII. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

VIII.1 Conclusiones	150
VIII.2 Recomendaciones	154

IX. ANEXOS

IX.1. Generalidades de las arcillas	156
IX.2. Propiedades Fisicoquímicas de las Arcillas	161
IX.3. Técnicas espectrométricas empleadas para la determinación de cromo	163
IX.4. Descripción y manejo del BET	167

IX.5.	Propiedades físicas	186
IX.6.	Catálogos de los equipos de la planta de tratamiento de aguas residuales .	192
IX.7.	Fotografías	207
X.	BIBLIOGRAFIA	210

I. INTRODUCCIÓN GENERAL

I. INTRODUCCIÓN GENERAL

Las descargas domésticas e industriales sin ningún tratamiento o con un tratamiento insuficiente hacia los ríos y mares provocan daños ecológicos. A lo largo de la costa, las mayores cargas de contaminación por desechos industriales son debidas a la industria química en un 38%, industrias alimenticia y bebidas con un 32% (en las que se encuentran las industrias pesqueras), la industria textil y de cueros con un 17% y otras como la industria minera y siderúrgica a través de sus relaves a los ríos, a esto se suma gran cantidad de pesticidas como residuo de uso en la agricultura¹.

En los últimos años se ha observado a nivel mundial, un aumento alarmante en lo que se refiere al daño irreversible al medio ambiente, y en este punto, uno de los factores más fuertes es la falta de un control de los efluentes de las industrias.

En el ámbito de los países desarrollados se están llevando a cabo medidas correctivas, reflejadas en normas más estrictas, en referencia a los niveles permisibles de los elementos contaminantes en los efluentes. En nuestro medio, se aprecia una carencia de medidas y normas para realizar un control efectivo de los efluentes, debido a la falta de una política clara de límites permisibles que protejan el medio ambiente.

En la cumbre de Río (ECO 92), se discutió sobre el uso correcto de los recursos marinos, específicamente los de la franja costera. Se puso énfasis en la necesidad de detener el vertimiento de sustancias contaminantes. Sin embargo, la contaminación marina se extiende en el mundo, y muchas industrias se niegan a modificar sus sistemas de producción, por considerar que los océanos, al tener una capacidad de dilución casi infinita, son vastos sistemas de desagüe².

En cierta medida el concepto de la infinita capacidad de dilución, podría justificarse si los desechos introducidos en los océanos fueran a dispersarse y diluirse rápidamente en todo el volumen marino, sin embargo esto no ocurre, ya que los procesos físicos no se desarrollan tan rápidamente; y en ciertas zonas localizadas, puede producirse acumulación de desechos persistentes que ocasionarían efectos desfavorables para el medio ambiente². Además de esto, la observación y el análisis de especies vivas en el mar advierten a la humanidad, que los efectos de la contaminación pueden extenderse en el planeta si no se toman precauciones para evitarlo.

Teniendo en cuenta lo anterior, en esta área el estudio para el control del contenido de metales pesados es importante, debido que ellos son un constituyente común en casi todos los efluentes líquidos, su importancia no solo se refleja por sus efectos tóxicos directos, sino también, por ser indicadores de evaluación del comportamiento de ciertos desechos. Así, si tomamos en cuenta que dichos metales constituyen parte de la nutrición de especies marinas pequeñas, que a su vez forman parte de la cadena alimenticia, a especies mayores que sirven de alimento final al ser humano, concluiremos

que estas especies contaminadas son potencialmente peligrosas para la salud humana³.

Existen varios métodos para tratar de disminuir la concentración de los metales en los desechos industriales tales como: precipitación química, coagulación y sedimentación, adsorbentes, oxidación-reducción, entre otros⁴; sin embargo, hay que recalcar que no existe un método estándar, debido a que la toxicidad de un contaminante puede ser afectada por diversos factores, como por ejemplo: las condiciones fisicoquímicas del agua (presencia de agentes de quelatización, pH, temperatura y salinidad), naturaleza y características de acción del contaminante (en forma iónica, en partículas, en enlace orgánico, etc.)⁵.

Desde hace muchos años se sabe que la presencia de chromo trivalente y hexavalente en el medio ambiente, es la causa de muchos efectos tóxicos en el ser vivo, como enfermedades a la piel, al aparato digestivo y al respiratorio. Internacionalmente los máximos límites permitidos en los desagües varían de 5 a 2 ppm. para el chromo trivalente y de 0,2 a 0,05 ppm. para el chromo hexavalente. Ahora bien, cuando en el medio ambiente están presentes niveles bajos de chromo, el Cr^{+3} aparentemente juega un rol esencial en

el metabolismo de los seres vivos, mientras que el Cr^{+6} , aún en pequeñas cantidades, es tóxico a bacterias como plantas y animales, además de migrar a distancias considerables de su fuente (Richard y Bourg, 1991)^{4,6}.

Las principales fuentes de contaminación de cromo son las industrias mineras, cementera y de curtiembres, producción de acero y otras aleaciones metálicas; la industria fotográfica y la industria de elaboración de pinturas anticorrosivas⁶.

Comúnmente el proceso más empleado, es la reducción del cromo hexavalente a la forma trivalente por la adición de un agente reductor, como el bisulfito de sodio o sales de fierro, seguida de una precipitación en la forma de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ por la adición de una solución básica, usualmente cal⁶.

El presente trabajo tiene por objetivo la evaluación y empleo de materiales nacionales, particularmente arcillas del tipo bentonitas, de gran abundancia y bajo costo, como adsorbentes de metales pesados, específicamente del cromo, teniendo como aplicación inmediata los residuos industriales de una curtiembre. Para lograr esto, las arcillas naturales serán sometidas a tratamientos termoácidos, los cuales producirían cambios en la

estructura interna de la arcilla que ocasionarían un aumento de su área interna, por generación de microporos y ocasionalmente macroporos; y de esta manera se generaría una especie de tamiz molecular el cual podría ser capaz de retener el cromo, objetivo final de este trabajo de investigación.

II. RESUMEN

II. RESUMEN

El objetivo perseguido en la presente tesis ha sido la preparación de materiales adsorbentes, a partir de arcillas bentonitas peruanas, las cuales después de un proceso de activación termo-ácido, han sido empleadas en la adsorción del cromo, y en particular en los efluentes residuales de una curtiembre.

En este estudio se partió de tres arcillas, de las cuales mediante pruebas de selección que consistieron en la capacidad de hinchamiento, DRX, IR y capacidad de intercambio catiónico (CIC), sólo dos de ellas resultaron aptas para el estudio: una bentonita cálcica y una bentonita sódica magnésica. Estas arcillas seleccionadas fueron activadas bajo la acción del Ácido Clorhídrico a diferentes

concentraciones y temperaturas, bajo la presión atmosférica, fijando como parámetros el tiempo de digestión, la relación sólido-líquido y el pH de lavado de la arcilla.

Por otro lado, entre los metales pesados, los considerados altamente tóxicos son: plomo, mercurio, cadmio, bario y cromo. Particularmente acerca de este último, la toxicidad de las sales de cromo respecto a la vida acuática de las plantas y peces, sistemas biológicos de purificación, etc. varía apreciablemente con el valor del pH y el estado de oxidación del mismo (Cr^{+3} y Cr^{+6}). En este sentido, se encontró primordial el estudio de la adsorción de ambos estados de oxidación del cromo mediante las arcillas activadas.

Siguiendo con los objetivos que se habían trazado, el trabajo realizado en la presente tesis fue conducido mediante dos ensayos. El primero, consistió en la adsorción del cromo hexavalente a concentraciones de 50, 100, 500 y 1000 ppm en contacto directo por agitación con la arcilla durante 24 horas. El segundo ensayo de adsorción se llevó a cabo empleando un efluente industrial de la zona de

curtido que contiene cromo en su estado trivalente. En esta segunda prueba de aplicación industrial se descartaron las arcillas que presentaron bajos rendimientos de adsorción y se optimizaron los parámetros siguientes: relación arcilla/efluente, temperatura y tiempo de contacto.

Los resultados obtenidos, tanto en los ensayos con soluciones de cromo hexavalente como en los ensayos con el efluente industrial, permitieron establecer que la adsorción del metal sobre la arcilla es favorecida bajo las siguientes condiciones:

- Concentraciones de ácido moderadas (HCl 1N) y temperatura de 100 °C en la activación.
- Temperaturas bajas de adsorción.
- Relación arcilla/efluente de 0,05 gr/ml.
- Tiempo de adsorción de 12 horas.

Finalmente, sobre la base de estos resultados se dimensiona una planta de tratamiento de aguas residuales de curtido, lográndose una reducción del 99.65 % de cromo trivalente.

III. ANTECEDENTES

III. ANTECEDENTES

III.1. ANTECEDENTES A NIVEL NACIONAL

En el Perú, el empleo actual de bentonitas en la industria se encuentra principalmente en la decoloración de aceites, como lodos de perforación en la industria de petróleo y en la clarificación de vinos, vinagres, sidra, cerveza, etc. Bajo este contexto se han venido realizando estudios de investigación. Se puede mencionar en orden cronológico las publicaciones llevadas hasta la fecha en el país en el campo de empleo de bentonitas en la industria.

El estudio de Bentonitas, por L. Cordero, cuyas investigaciones colaboraron con el estudio de

ocurrencias de bentonitas en el país, así como la caracterización de las mismas.

Activación de la bentonita de Paracas para decolorar aceites (1946), por Luis Alva Saldaña, trabajo en el cual se desarrolló la activación de la bentonita con ácido sulfúrico a nivel laboratorio, probándolas sobre aceite crudo neutro sin decolorar y comparando su poder decolorante con respecto a los productos importados.

Estudio de factibilidad de una planta piloto para producir arcillas activadas (1978), por De la Cruz Azabache, donde se recogen datos experimentales del proyecto de investigación de arcillas activadas elaborado por la Sociedad Paramonga Limitada (SPL) para elaborar un estudio técnico económico de la activación de bentonita con ácido clorhídrico (producto en exceso que producía Paramonga), obteniendo el proyecto, según el análisis económico, una buena rentabilidad.

Estudio de bentonitas y principales ocurrencias en el país (1985), por David Zambrano Mayorca, en este trabajo el autor muestra una visión de los yacimientos de bentonita encontrados hasta ese

momento, tomando el pulso a su aplicación en la industria peruana e investigando en el mercado el consumo de la arcilla importada frente a nuestras reservas disponibles.

Evaluación de arcillas nacionales para el tratamiento de turbo A-1 (1990), por Jaime Santillana et al, este trabajo surgió como una necesidad de reemplazar las tierras Fuller y attapulgita utilizadas en la filtración de turbo combustible; evaluando en las arcillas la retención de oleofinas, fenoles y tiofenoles de manera que no excedan estos los límites permitidos en un Turbo combustible, las arcillas fueron comparadas con respecto a la arcilla TIFULL, de uso en el mercado. Encontraron que la montmorillonita calcinada proporcionada por la empresa Arcillas Activadas Andinas S.A. presentaba un comportamiento similar a la arcilla de uso actual en la refinería.

Desarrollo de catalizadores de cobre soportados en arcillas naturales y evaluación de los mismos en la reacción de deshidrogenación de metanol a formiato de metilo (1996), por María Sun, el objetivo de este trabajo fue estudiar el efecto de los diferentes grados de interacción metal/soporte tanto en la

actividad catalítica, como en la selectividad para la producción de metanol a formiato de metilo; para este fin se utilizó como metal sales de cobre, soportándolas sobre dos tipos de arcillas naturales: bentonita y sepiolita. Los resultados del trabajo indicaron que el rendimiento de los catalizadores de cobre soportados en arcilla bentonita fueron algo menores a los catalizadores soportados sobre sepiolita; y estos últimos compitieron muy favorablemente con otros catalizadores más convencionales alcanzando rendimientos de formiato de metilo cercanos al 40%, que es el límite obtenido por el equilibrio termodinámico.

Estudios orientados al empleo de bentonitas como alternativa a la eliminación y/o reducción del contenido de metales pesados en los efluentes industriales no se habían desarrollado hasta el momento en el país. Sin embargo, se conoce por intermedio del VI Congreso Peruano de Ingeniería Química que se vienen realizando investigaciones en la Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cuzco empleando bentonitas como adsorbentes en la remoción de ion $Hg(II+)$ de las aguas contaminadas. Sus resultados parciales muestran que trabajando a un pH de 8,2 con una concentración inicial de $23 \mu g/dm^3$ y

un peso de adsorbente de 0,5 g por 100 ml de solución, se logró obtener niveles óptimos en la adsorción del ion Hg(II+) en la bentonita.

III.2. ANTECEDENTES A NIVEL INTERNACIONAL

En los países desarrollados, la preocupación por su medio ambiente ha logrado generar numerosas investigaciones para remover los contaminantes de los residuos industriales a través del empleo de materiales económicos, entre los que figuran las arcillas; base de esto último, son los estudios siguientes:

Stuanes et al (1976), estudiaron la adsorción de cationes por soluciones binarias de $MnCl_2$, $ZnCl_2$, $CdCl_2$ y $HgCl_2$ en minerales y arcillas del tipo: albita, labradorita, caolinita, montmorillonita y vermiculita. El orden de selectividad decreciente fue observado como:

Albita y labradorita: $Zn > Cd > Mn > Hg$

Arcillas minerales: $Zn > Mn > Cd > Hg$

Griffin et al (1977), encontraron que la remoción de mercurio por caolinita y montmorillonita fue dependiente del pH y se incrementa con una

elevación en el pH de 2,0 a 8,0. La fracción de remoción más alta de mercurio fue asignada a la volatilización y precipitación. La remoción de mercurio en montmorillonita fue cinco veces más grande que en caolinita.

Slavec y Pickering (1981), estudiaron los efectos de pH en la retención de cobre, plomo, cadmio y zinc en mezclas arcillosas en medio ácido. Las suspensiones arcillosas usadas fueron: caolinitas, illitas y montmorillonitas. La adición de ácido dio por resultado un incremento en la adsorción de metales pesados en el rango de pH de 3,0 a 6,0; y esto fue debido al límite de solubilidad de la especie metálica formada. Cuando el pH de la solución fue incrementado por encima de 6,0, los iones metálicos residuales permanecieron en solución en vez de precipitar como sus respectivos hidróxidos.

Helios - Rybicka (1983), estudiaron la adsorción de zinc, cadmio y magnesio en arcillas minerales tales como montmorillonita, beidelita, caolinitas e illitas. Basado en sus estudios, ellos sugirieron el uso de poliminerales conteniendo arcillas caolinitas, illitas y montmorillonitas, para el empleo como adsorbentes en la remoción de metales pesados. Los

experimentos de tipo batch mostraron que a bajas concentraciones de metal (1 a 40 mg/l), usando arcillas de la serie de esmectitas (illita y montmorillonita) se conseguía de 80 a 90% de la velocidad de remoción de dichos metales y sólo 50% de la velocidad de remoción empleando caolinita.

Mohamed et al (1984), estudiaron la remoción de cromo a través de arena y arcilla. Ellos notaron que la máxima adsorción de cromo hexavalente fue obtenida en muestras puras de arcilla sin presencia de arena.

Srivastava et al (1989), encontró que la montmorillonita era mejor adsorbente para el $Pb(II+)$ y $Cd(II+)$ comparado con la caolinita. El $Cd(II+)$ exhibió mayores adsorciones que el $Pb(II+)$ en ambos minerales. Ellos encontraron que la adsorción de metales aumenta con el incremento del pH y disminuye con el aumento de la temperatura. Además, encontraron que ni la isoterma de Freundlich, ni la isoterma de Langmuir podrían describir la adsorción de los metales en la caolinita. Sin embargo, el modelo de Langmuir dio una mejor representación de los datos de adsorción de metales en la montmorillonita. El adsorbato requerido para la formación de una monocapa completa fue de 0,41 meq/g para $Pb(II+)$ y 0,52 meq/g

para Cd(II+). La difusión intrapartícula fue encontrada como el mecanismo limitante de la velocidad de adsorción del Pb(II+) y Cd(II+) en la montmorillonita.

Barnes, Dorairaja y Zela (1990), utilizaron caolinitas y bentonitas para la remoción del cromo en los desechos del estado de New Jersey, y encontraron que el cromo trivalente precipita a un pH por encima de 5.5, donde el cromo hexavalente no precipita; además demostraron que las bentonitas eran mejores adsorbentes que las caolinitas para dicha adsorción.

Viraraghavan y Kapoor (1993), usaron bentonita para remover mercurio de desagües municipales. Estudios cinéticos batch indicaron un tiempo de equilibrio de 4 horas para la adsorción aproximada de 1 mg/l de Hg(II+) en bentonita. Estudios de adsorción batch indicaron que para una concentración inicial de aproximadamente 1 ppm, sólo el 34,2% de mercurio fue adsorbido por la bentonita. La máxima adsorción de mercurio ocurrió en rangos de pH de 3,0 a 3,5. Los estudios isotérmicos fueron realizados a 5, 10, 15 y 21°C para determinar los efectos de la temperatura en la adsorción del mercurio. La capacidad de adsorción del mercurio incrementa con el aumento de la

temperatura. Los estudios termodinámicos indicaron que la adsorción fue de naturaleza endotérmica.

Además del uso de arcillas en el tratamiento de metales pesados, también existen investigaciones sobre adsorbentes no convencionales como:

Alúmina activada (óxido de aluminio) ha sido usado exitosamente para remover Cr(VI+) de las corrientes de desecho (**Gupta y Tiwari, 1985**). Un tiempo de contacto de 90 minutos fue requerido para remover 60 mg/l de Cr(VI+) de las corrientes de desecho. El proceso de adsorción fue mejor caracterizado por la isoterma de Freundlich, la cual también mostró la naturaleza heterogénea del adsorbente. La máxima capacidad de adsorción del Cr(VI+) en la alúmina activada fue encontrada en un rango de pH de 4,0 a 6,0. Un estudio acerca del efecto de la temperatura en la adsorción reveló una disminución de la capacidad de adsorción con un incremento en la temperatura. Se encontró que la adsorción de Cr(VI+) en alúmina es de naturaleza exotérmica.

Srivastava et al (1989), convirtió el lodo de un combustible líquido desechado, procedente de una

planta de fertilizante, en un adsorbente carbonaceo barato. Los autores usaron el adsorbente carbonaceo para remover metales pesados tales como: Cr(VI+), Hg(II+), Pb(II+), Mo(VI+) y Cu(II+), de soluciones acuosas. El adsorbente mostró una alta afinidad por el Cr(VI+) y el Hg(II+), mientras que el Pb(II+), Cu(II+) y Mo(VI+) fueron retenidos en menor grado. Bajo condiciones idénticas, la capacidad de adsorción del adsorbente fue encontrada en el siguiente orden:



El proceso de adsorción fue definido por las isotermas de Langmuir y Freundlich.

Así como estos dos ejemplos de investigaciones a nivel internacional, se muestra a continuación un cuadro resumen de las investigaciones realizadas:

Tabla N°III.1. Investigaciones realizadas en materia de adsorción de cromo (VI) con adsorbentes económicos

Conce. (mg/l)	Remoción (%)	Adsorbente usado	pH	t (hr)	Referencia
105	57,5	Carbón mineral (turba)	3,3	20	Tummavuori y Aho, 1980
25	≅ 90	Musgo Carbonoso	1,5-3	2	Sharma y Forster, 1993
200	≅ 60	Musgo Carbonoso	1,5-3	12	Sharma y Forster, 1993
≅ 1	4	Musgo Carbonoso	6 - 8	-	Coupal, 1976
205,5	100	Turba China	1	5	Zipei et al, 1984
10	> 90	Musgo Carbonoso	5 - 7	-	Knewson, 1977
0,5	96	Musgo Carbonoso	4 - 5	-	Shiskwski y Viraraghava 1993
≅ 1	53	Musgo Carbonoso	4 - 5	2	Viraraghavan Rao, 1993
≅ 1	55	Turba ácida	4 - 5	3	Viraraghavan Rao, 1993
500	100	Botton ash	4	3,5	Nadar y Pervathy, 1982
20	4 - 38	Fly ash	5,85	-	Sharma et al, 1980
25	86	Fly ash	2	24	Narayanswamy y Giover 1982
0,33	48	Fly ash	7,64	3	Mathur et al, 1989
4700	55	Ads. Carbonáceo	2	-	Srivastava et al, 1989
5	17	Aserrín	2,8	3	Srivastava et al, 1986
5	24	Aserrín	5,4	3	Srivastava et al, 1986
5	24	Aserrín	6,35	3	Srivastava et al, 1986
0,33	41	Escoria	7,64	3	Mathur et al, 1989
60	90 - 97	Alúmina activada	4 - 6	1,5	Gupta y Tiwari, 1985
120	90 - 97	Alúmina activada	4 - 6	1,5	Gupta y Tiwari, 1985

IV. MATERIA PRIMA Y MATERIALES

IV. MATERIA PRIMA Y MATERIALES

IV.1. BENTONITA

IV.1.1. Descripción y ocurrencia

Las arcillas son productos secundarios de la corteza terrestre, originados por efecto del intemperismo (descomposición y alteración) de minerales primarios tales como ferromagnesianos, feldespatos y micas; los cuales a través de subsecuentes etapas de meteorización forman la mayoría de arcillas minerales estables, como caolín, talco, mica.

La bentonita, designa un tipo de arcilla del grupo de las esmectitas. Los depósitos de bentonita

se encuentran en forma de capas o cuerpos lenticulares intercaladas con lutitas y areniscas lacustres y marinas, cuyas capas varían desde centímetros hasta metros. Son pocos los que pueden alcanzar capas (potencias) de 15 metros.

Las bentonitas pueden ser de diversos colores; desde el blanco hasta el gris, amarillo, verde, azul y negro; sin embargo, en los afloramientos el color amarillo o verde amarillento es el más frecuente, y que se debe a la acción del intemperismo. Frecuentemente tienen características de apariencia cerosa y jabonosa^{18,19}.

IV.1.2. Composición Química y Mineralogía

La bentonita está compuesta principalmente de montmorillonita la cual procede de cenizas volcánicas. Se caracteriza por su forma de láminas muy finas, de diámetro rara vez mayor a 0,05 micrones²⁰.

Por lo general, la bentonita contiene una cantidad considerable de arcilla montmorillonita (no menor de 85%); beidellita; otros minerales arcillosos como illita y caolinita (5-10% del total), cristobalita en menor proporción y a veces: zeolitas,

micas, feldespatos, cuarzo, piroxenos, zircón, atapulgita, sepiolita, calcita y en general minerales pertenecientes a rocas ígneas y minerales dentríticos¹⁰.

La montmorillonita es una arcilla del grupo de las esmectitas constituída por sílice y alúmina de estructura 2:1, es decir en coordinación tetraédrica del silicio y octaédrica del aluminio, presentes en forma de láminas intermitentes; una capa de gibsitita encerrada como un emparedado entre dos hojas de capas de sílice. En la Figura N°IV.1.2.1. se muestra la estructura de una arcilla montmorillonita^{10,12}.

Los tetraedros están unidos unos a otros, compartiendo los oxígenos situados en sus vértices, y sus bases están en el mismo plano para formar una red hexagonal. El oxígeno apical situado en el vértice opuesto a la base del tetraedro está orientado en la dirección normal a la lámina y al mismo tiempo forma parte de la lámina octaédrica adyacente.

El plano común de unión de las láminas octaédrica y tetraédrica está formado por oxígenos apicales compartidos, más grupos OH no compartidos que se ubican en el centro de cada anillo cerrado

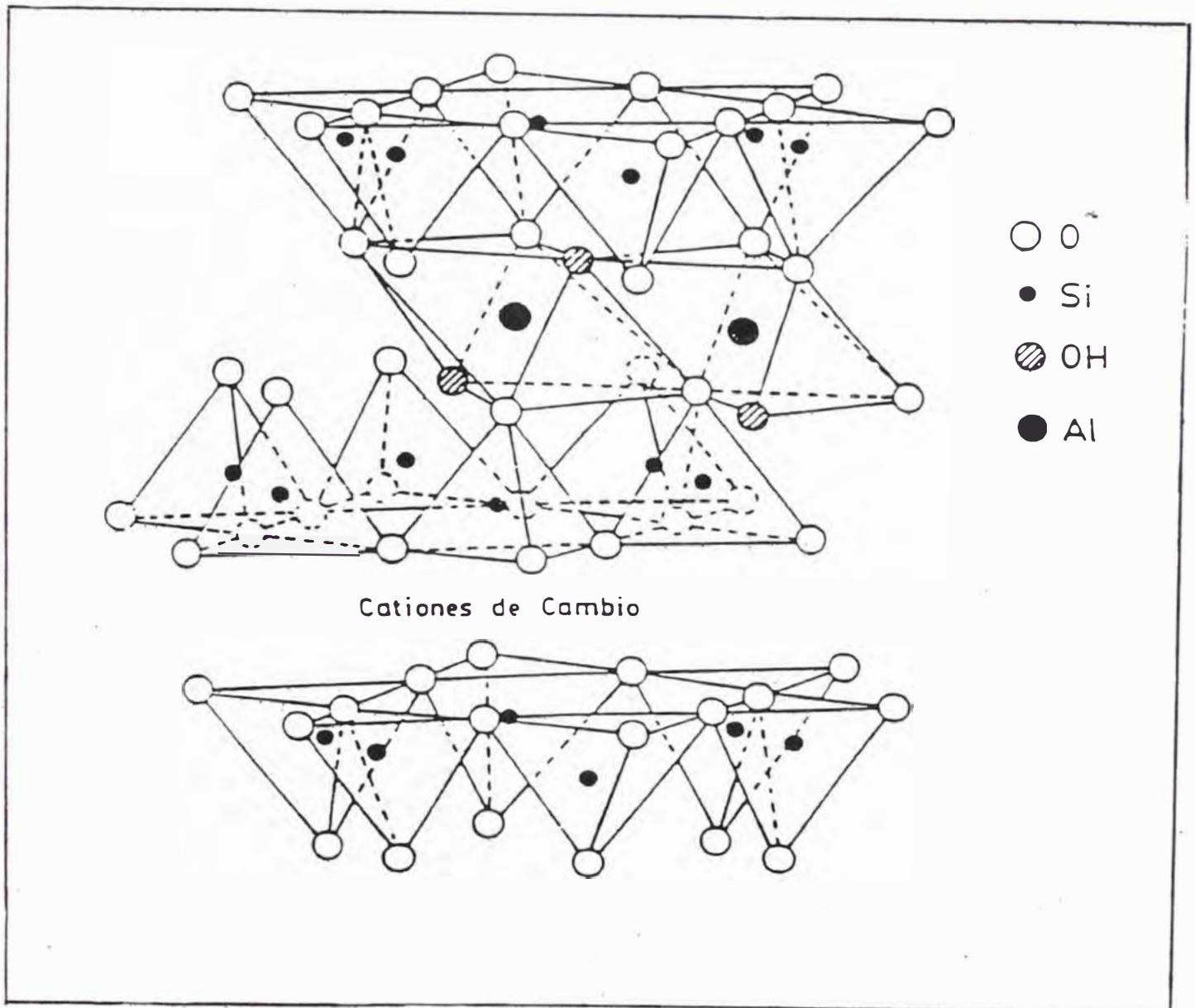
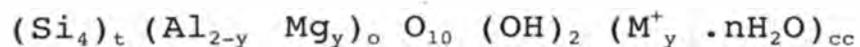


Figura N°IV.1.2.1.. Estructura de la Montmorillonita

formado por seis oxígenos apicales y colocados al mismo nivel de aquellos.

Es frecuente encontrar sustituciones isomórficas tanto de magnesio como de fierro por el aluminio en la capa octaédrica, suministrando una carga neta negativa, y del aluminio en las posiciones tetraédricas del silicio. Esta carga es compensada por la atracción de cationes (cationes de cambio) y el agua de hidratación asociada a las superficies tetraédricas. Los cationes de cambio más comunes son: Na(I+), Ca(II+) y Mg(II+), además pueden haber otros cationes, incluso iones orgánicos, que se pueden introducir por reacciones de intercambio iónico^{7,2}.

La fórmula idealizada de la montmorillonita (Brindley y Brown, 1980), considerando la mitad de la celda elemental y sin sustituciones tetraédricas, sería:



Donde los cationes intercambiables están como iones monovalentes, M^+ , y estos se muestran hidratados por $n\cdot\text{H}_2\text{O}$, que incluye el agua interlaminar no asociada específicamente con los iones¹⁷.

En los yacimientos de Bentonita en el Perú la composición mineralógica asocia pequeñas porciones de cuarzo, algo de biotita y óxidos de fierro dispersos en la masa. La identificación de estos minerales se puede realizar mediante análisis termodiferenciales y de difracción de rayos X.

La composición química de la montmorillonita varía grandemente en diferentes bentonitas, este detalle fue estudiado por Ross y Hendricks hace más de 50 años. En la Tabla N°IV.1.2.1. se muestran algunos análisis de arcillas (entre ellas bentonitas las 5 primeras) realizadas por la compañía minera Baribent (antes Peruvian Chemical) en el Perú¹⁰.

Tabla N°IV.1.2.1. Análisis químicos de la Cía. Baribent de las arcillas en el Perú

Yacimiento	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	SO ₃	H ₂ O 105°C	Pérdida a 900°C	Insolub.	Total
Paracas	57,00	13,75	3,75	0,98	2,67	-	-	20,30	-	1,55	100,00
Ubde Seca(C.Villar)	62,14	14,35	3,03	2,20	0,97	-	1,94	-	7,12	-	91,75
Vichayal(Paita)	62,80	11,01	4,32	1,62	0,03	-	-	9,09	3,71	-	92,58
Arnotapo(Paita)	62,70	13,01	3,12	1,21	0,35	-	-	11,75	3,73	-	95,27
Cuatro tolvas(Marcona)	55,40	12,60	-	5,60	2,60	4,6	1,34	-	9,80	-	91,94
Paracas	56,97	21,60	0,99	1,50	3,41	-	-	14,00	-	1,53	100,00
Lagunillas(M.P)	55,60	0,78	5,58	2,77	0,40	2,0	0,83	5,59	4,94	23,70	102,90
Yumanque(M.P)	54,40	0,50	3,58	5,24	0,32	1,8	0,74	5,92	7,32	20,30	100,30
Playa Salinas N	70,60	0,93	2,57	4,52	0,67	1,0	0,60	5,08	3,46	11,32	100,75
Playa Salinas S	60,20	1,76	2,58	8,22	0,64	1,2	0,81	8,20	3,15	11,46	98,22

IV.1.3. Clasificación de las bentonitas

a). Bentonita tipo WYOMING (Bentonita Sódica)

El ion sodio es permutable, cuya característica más destacada es su excepcional afinidad por el agua, caracterizada por su alta capacidad de hinchamiento en su estructura (Swelling), pudiendo aumentar hasta 15 - 25 veces su volumen y 30 - 50 veces su peso; formando una masa plástica, gelatinosa y deslizante de apariencia de jabón blando. Su propiedad es de formar suspensiones coloidales en agua.

b). Bentonita tipo MISSISIPI (bentonita cálcica)

El ion permutable en este caso es el Ca(II+) , es llamado también sub - bentonitas; presenta una baja hinchabilidad, pero adquieren la propiedad de decolorar muchos tipos de aceites, grasas u otros líquidos en su estado natural compitiendo con las tierras Fuller¹⁰.

IV.1.4. Propiedades Térmicas

Los cambios de peso experimentados por una muestra por efectos de la temperatura en atmósfera de aire, se miden por termogravimetría (ATG ó DTG), y la

energía involucrada en cada uno de los cambios por análisis térmico diferencial (ATD); estos análisis se llevan a cabo en el intervalo de 20 a 1000°C.

En los termogramas de las montmorillonitas se muestran por lo general dos saltos (Figura N°IV.1.4.1), el primero correspondiente a la pérdida de agua de hidratación (agua fisisorbida e interlaminar), esto ocurre hasta aproximadamente 400°C; el agua fisisorbida depende del área superficial del mineral y de las condiciones ambientales, y el agua interlaminar está coordinada a los cationes de cambio.

La forma y extensión del salto están relacionados con la naturaleza de los cationes de cambio y por tanto con la fuerza del enlace agua - catión en función del radio y de la carga iónica. Por encima de 400°C se produce el segundo salto correspondiente a la pérdida del agua reticular procedente de la deshidroxilación de la estructura de silicato (Ross y Hendrick, 1945).

Cuando la montmorillonita contiene sodio existe un ligero corrimiento del primer salto hacia temperaturas menores (aprox. 200°C), atribuido al catión sodio en la arcilla.

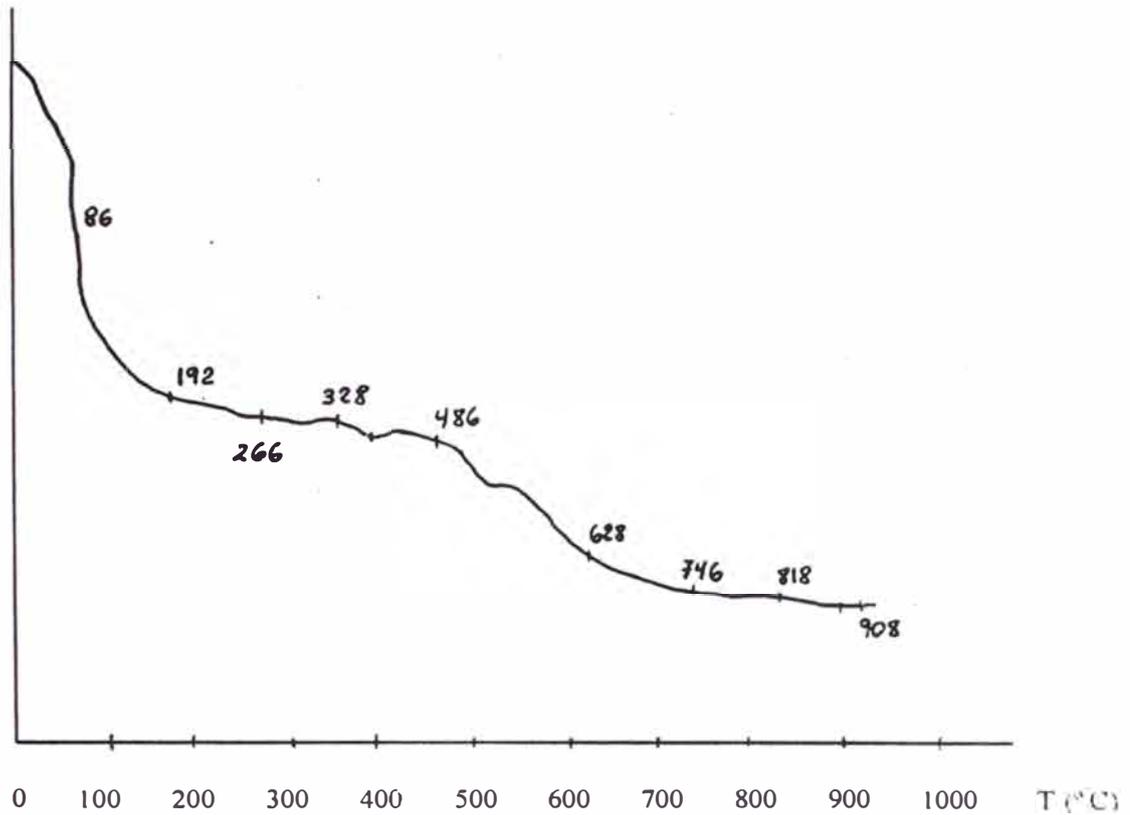


Figura N° IV.1.4.1. Curva ATG de una arcilla Montmorillonita típica.

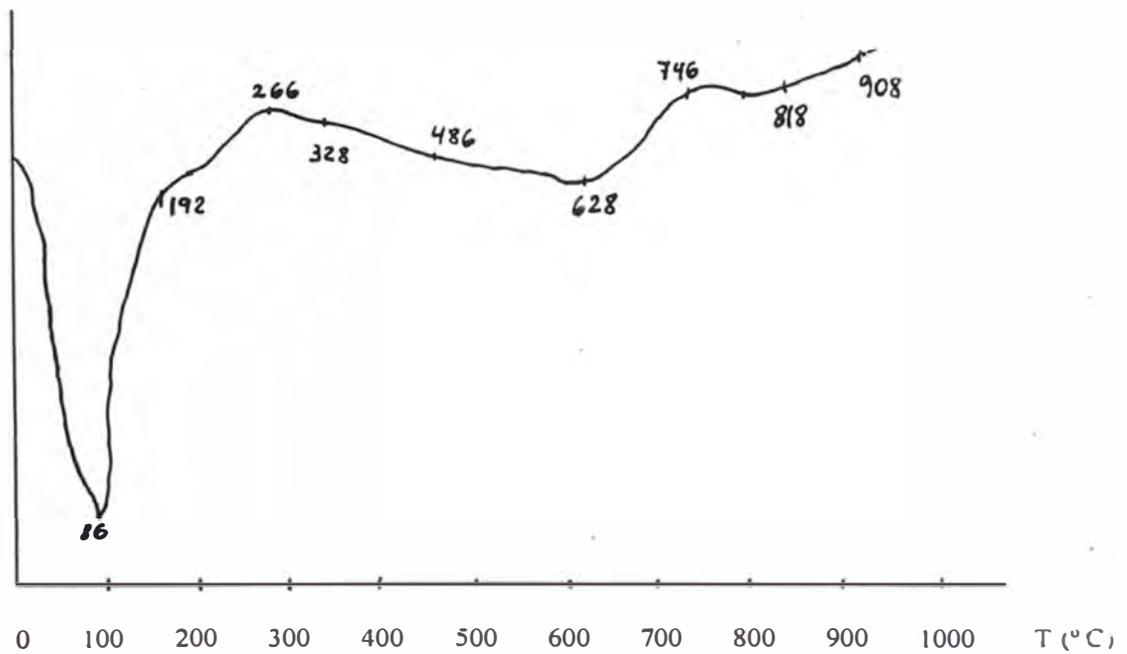


Figura N° IV.1.4.2. Curva ATD de una muestra en Montmorillonita típica.

Como es sabido, la capacidad de hidratación de un catión determinado depende de sus dimensiones y de su carga eléctrica, relacionadas entre sí por el potencial iónico Ze/r^2 ; de este modo, el sodio debido a su menor carga y al radio relativamente grande que posee, origina un potencial iónico muy débil, provocando a temperaturas menores la liberación del agua de hidratación de la arcilla (M. Sun Kou, 1994).

En el análisis térmico diferencial de las montmorillonitas (Fig. N° IV.1.4.2), a bajas temperaturas aparece un pico endotérmico correspondiente a la eliminación del agua superficial adsorbida e interlamina, y su tamaño, forma y temperatura a la cual se produce, varían según la humedad relativa de la muestra y la naturaleza de los cationes de cambio.

El pico complejo endotérmico, que aparece entre 350 - 700°C es debido a la eliminación de hidroxilos estructurales en entornos diferentes. El pico endo-exotérmico en forma de "S" que se produce aproximadamente entre 800 - 1000°C es debido a la destrucción de la red y a la formación de cuarzo α ó β mulita respectivamente.

Según Grim (Grim Y Rowland, 1942), la red no se destruye con la eliminación del agua reticular (efecto endotérmico), si no que el colapso de la red se presenta a temperaturas más altas seguido de la formación de otra estructura (en este caso cuarzo - mulita) a expensas de los cationes octaédricos, dando lugar a un proceso exotérmico¹².

IV.2. APLICACIONES INDUSTRIALES DE LA BENTONITA

Las bentonitas tienen una extensa variedad de aplicaciones comerciales debido ante todo por sus propiedades de dispersión en el agua, plasticidad, gelificación, hinchamiento y adsorción.

Tienen aplicación en más de 25 industrias, ya sea antes o después de un tratamiento químico (activadas); siendo la industria del petróleo y las fundiciones metalúrgicas las que las emplean en mayor proporción (aprox. el 75% del consumo de la producción mundial)^{7,10}.

De manera general se describen a continuación los principales usos de la bentonita:

a). Como lodo de perforación

Se usa en la preparación de los barro o lodos fluídos que se hacen circular a presión, mediante bombas durante las operaciones de perforación de los pozos de petróleo y de taladros diamantinos.

Este barro o lodo tiende a mantener en suspensión el material triturado producido durante la perforación e impide que queden asentados en el fondo del pozo. Además sirve para formar una capa y sellar la cavidad perforada evitando que se derrumbe; igualmente sirve para reducir las fugas del barro durante la infiltración por las fracturas, fallas o rocas porosas y finalmente lubrica la broca.

El tipo de arcilla usado más extensamente para lodos de perforación en todo el mundo es la bentonita de tipo Wyoming que lleva sodio como catión de intercambio. La bentonita sódica se conoce en el mercado mundial con los nombres de Acuagel, Macogel, Quickgel y Barroco, entre otros.

b). Como arenas de moldeo

Las bentonitas compuestas de montmorillonitas sódica se aplican con frecuencia por su rendimiento comercial en el moldeo de arenas. Las

especificaciones técnicas son dadas por la American Foundrymens Society.

En la fundición de piezas metálicas, se usan bentonitas sódicas íntimamente mezcladas con la sílice y demás elementos, que se emplean para el vaciado de las piezas metálicas, quedando muy lisas y compactas.

c). Para decoloración de aceites

La bentonita cálcica tratada químicamente con ácido clorhídrico o sulfúrico se utiliza para decolorar aceites.

Los aceites de origen animal y vegetal, cuando son tratadas con bentonitas activadas se convierten en productos intermedios neutros, inodoros e insípidos que sirven para obtener otros productos refinados.

La bentonita es de particular interés en el Perú debido a la importante producción de aceites de pescado y aceites minerales, utilizándose en industrias como Pacocha, Fabril Pacífico y Pesca Perú. La única empresa en el Perú que fabrica arcillas activadas para la industria aceitera es Arcillas Activadas Andinas S.A.; entre sus productos se tiene: La Fulmont XMP-3, Fulmont AA y Fulmont BB.

d). En la fabricación de cemento y aditivo de concreto

La presencia de bentonita confiere propiedades tixotrópicas a la lechada de cemento, ayudando a la fijación de las partículas de cemento en suspensión, incrementando su plasticidad y reduciendo la disminución de agua de las formaciones.

e). En la fabricación de papel

Las bentonitas compuestas de montmorillonitas de tipo altamente coloidal y fácilmente dispersivas como la variedad de Wyoming, se utilizan para varios fines en la industria de papel.

f). En la clarificación de vinos, vinagres, sidra, etc.

Suywell (1953), pensó que las impurezas coloidales del vino llevaban cargas positivas y que podían ser coaguladas y removidas por adición de una pequeña cantidad de material cargado negativamente.

También propuso que la bentonita sódica constituye un agente muy efectivo para este propósito, la cual ha de neutralizar con un peptizador como el polifosfato de sodio. Esto posibilita la floculación de la suspensión de arcillas, cuando se añaden sales de los cationes polivalentes tales como el calcio o aluminio.

La cantidad requerida de arcilla para clarificar el vinagre es generalmente mayor que para los vinos. La bentonita sódica en forma granular se usa para clarificar la sidra, particularmente la de fermentación lenta.

g). Para peletización en las menas de hierro

Las bentonitas usadas en la peletización deben ser sódicas, por sus propiedades de dispersarse espontáneamente por la separación de sus láminas constituyentes, y por ligar los minerales molidos de hierro con calizas para formar los pelets y sínTERS en la industria del hierro.

h). Como material de relleno y ligazón

Se utiliza la bentonita como material de relleno (fillers) y de ligazón (binders) en la composición de diversos productos manufacturados, como son: papel, pinturas, artículos de jebe, hules, linóleos, lápices, materiales refractarios, jabones, cosméticos, detergentes, betúmenes, a los que además les proporciona plasticidad y lustre.

i). En otros usos

Las bentonitas tienen aplicación también en la fabricación de catalizadores (como soporte catalítico); en medicinas, cosméticos y farmacéuticos; en la preparación de alimentos; en la preparación de grasas (bentonas); como agente impermeabilizador; en la industria cerámica en la fabricación de porcelana, losa e ingredientes en la preparación de esmaltes; en la agricultura es utilizada para fertilizar los suelos arenosos; como adsorbente, emulsificante y peptizador es usado en jabones y detergentes. Por último, se puede señalar su uso en la producción de caucho como relleno activo para aumentar la rigidez, la resistencia a la fricción, a los ácidos, etc.

IV.3. ACTIVACIÓN DE BENTONITAS

La activación es un tratamiento químico aplicado a la arcilla en la cual se lleva a cabo mediante un proceso termoácido, en el que remueven los iones que se encuentran en las interláminas como el sodio, magnesio, calcio; intercambiándolos por los de hidrógeno, atacando en cierto grado la estructura reticular de sílice y alúmina, depositándose el hidrógeno directamente dentro de estas láminas²³.

Se piensa que en la activación pueden tener lugar tres diferentes reacciones⁹:

1. Primeramente, el ácido disuelve parte del Fe_2O_3 y el Al_2O_3 (así como CaO , MgO , etc.), de las estructuras lo que origina una apertura de la estructura cristalina.

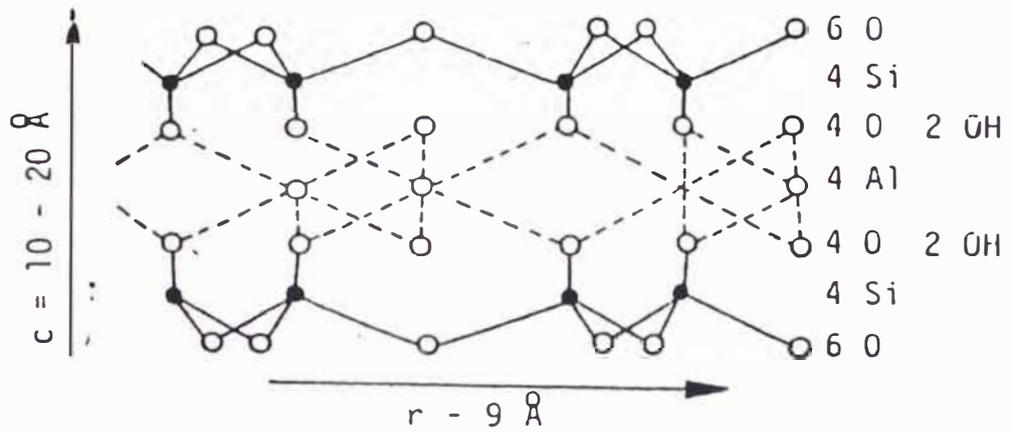
2. La segunda reacción, es el intercambio gradual de los iones calcio, sodio y magnesio localizados en la superficie de los cristales, por hidrógenos del ácido mineral.

3. Cierta porción de los iones Hidrógeno que han reemplazado a los iones $\text{Ca}(\text{II}+)$, $\text{Na}(\text{I}+)$ y $\text{Mg}(\text{II}+)$ se intercambian con iones aluminio en la solución.

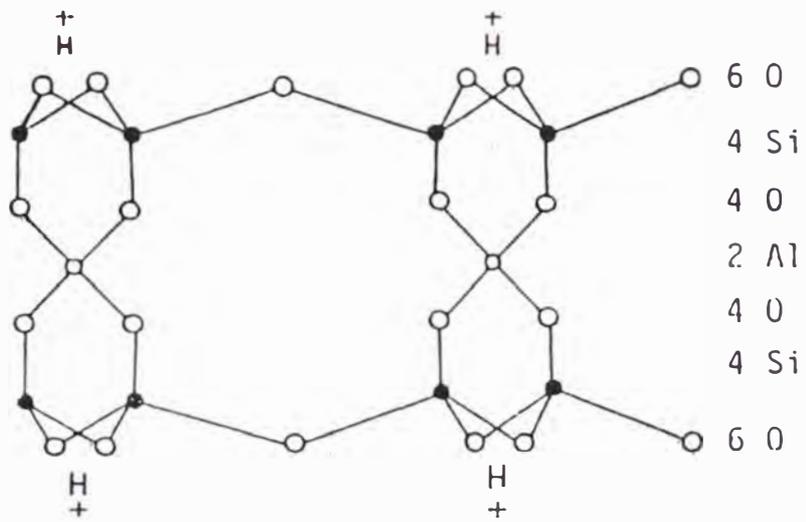
Un ataque ácido - térmico más de lo requerido trae como consecuencia un evidente colapsamiento de la estructura de la unidad básica de la montmorillonita.

El tiempo que dura la activación depende de la calidad del ácido que se añade. Experiencias pasadas hacen indicar que la activación es rápida al inicio de la operación y se hace más lenta y menos efectiva después de dos horas.

En la Figura N°IV.3.1. se muestra como la montmorillonita cambia estructuralmente al efectuar el tratamiento de activación.



*Estructura Ideal de la Montmorillonita
(Estado natural)*



*Estructura de la Montmorillonita
después de la activación ácida
(Formación del poro)*

**Figura N°IV.3.1. Comparación estructural entre una
montmorillonita natural y la misma activada.**

V. CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL DE LA BENTONITA

V. CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL DEL MATERIAL DE PARTIDA

V.1. DESCRIPCIÓN DE EQUIPOS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

A continuación se detallan los equipos y técnicas experimentales utilizadas en el presente trabajo:

a). Equipo de Difracción de Rayos X (DRX)

La caracterización estructural de las muestras se llevaron a cabo por la técnica de Difracción de Rayos X (DRX). Los difractogramas de rayos X fueron obtenidos con un Difractómetro marca TUR - M62 usando radiación de $\text{CrK}\alpha$, con longitud de onda de 2,2909 Å, filtro de níquel, 40 Kv y 25 mA. El barrido (entre 2° y 60°) se hizo a una velocidad de 1 grado por minuto, trabajando dentro del rango de intensidades de 10^3 y

RTC de 2. El método escogido es el de diagrama de polvo cristalino en el que las partículas cristalinas de la muestra están dispuestas al azar sin una orientación preferente.

b). Equipo de Espectrometría Infrarroja (IR)

La identificación de los grupos superficiales se realizó por el estudio de las bandas de los espectros infrarrojos de las muestras, los que se obtuvieron en un Espectrómetro Infrarrojo PerKin Elmer - Serie 1600, con un rango espectral de 4000 a 400 cm^{-1} y con una resolución de 4 cm^{-1} . El detector es de tipo DTGS con una ventana de KBr y a una velocidad móvil del interferómetro de 0,32 cm/s , con un rango límite del mismo entre -500 a 500 micrómetros.

Las muestras se prepararon por dilución con KBr (aprox. 98% del total) y formando pastillas bajo presión de 5,5 kg./cm^2 .

c). Equipo de Adsorción - Desorción de N_2

La determinación de la superficie específica de las muestras se ha realizado en un equipo volumétrico de vidrio, trabajando con alto vacío de 10^{-5} Torr. a 10^{-6} Torr.

Las muestras entre 0,7 y 1,0 g, fueron previamente secadas a 105°C por 2 horas y luego

desgasificadas a 250°C por 1 hora a 10^{-5} Torr de presión; posteriormente se sometieron a presiones crecientes de N_2 a la temperatura de 77°K. De los datos tomados a presiones relativas entre 0,05 y 0,35 se obtiene la superficie específica, tomando como referencia la superficie transversal de la molécula de Nitrógeno ($0,162 \text{ nm}^2$) y aplicando la ecuación de BET. El equipo volumétrico fue calibrado utilizando dos muestras de área conocida: Una gama Alúmina ($174 \text{ m}^2/\text{g}$) y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Ket Sen LA-LPV ($559 \text{ m}^2/\text{g}$), ambas proporcionadas por el Instituto de Catálisis y Petroquímica de Argentina (INCAPE). Los datos experimentales de las muestras, así como el manejo del equipo volumétrico se muestran en el Anexo N°IX.4.

d). Equipo de Espectrofotometría

Las concentraciones de cromo hexavalente fueron medidas empleando un Spectrophotometer Milton Roy Spectronic 20D Digital; utilizando la técnica basada en el método de la difenilcarbazida, la cual forma un complejo de coloración rojo violáceo con el cromo. La concentración de cromo hexavalente se determina indirectamente dada su transmitancia a una longitud de onda de 540 nm, mediante el empleo de una curva de calibración con concentraciones preparadas entre 0,2

0,005 mg/l. La curva de calibración, así como la utilización del equipo se muestra en el Anexo N°IX.3.

V.2. REACTIVOS QUÍMICOS UTILIZADOS

En el presente trabajo, los reactivos empleados han sido los siguientes:

1) Ácidos Clorhídrico y Sulfúrico, utilizados en el proceso de Activación de las Arcillas.

El ácido clorhídrico empleado posee una concentración de 36,5-38% de calidad P.A. y densidad específica a 60°/60°F de 1,85-1,192.

El ácido sulfúrico de Baker Analyzed Reagent, de calidad P.A. y densidad específica a 60°/60°F de 1,84-1,192.

2) Difenilcarbazida.

3) N₂ líquido y N₂ gas.

4) Cromato de Potasio

V.3. SELECCIÓN DE LA MATERIA PRIMA

El punto de partida del presente trabajo fue la selección del material arcilloso que ha de activarse y servir luego como adsorbente. Se seleccionó bentonitas debido a que ellas presentan un buen grado de hidratación y una estructura laminar intermitente

dentro de la cual existen cationes de cambio, capaces de ser sustituidos isomórficamente por otros cationes de igual o mayor grado de valencia, permitiendo modificar el área específica de la arcilla.

Se contó con tres arcillas de las cuales de antemano se conoció que dos de ellas eran bentonitas, pero se desconocía si la tercera lo era. A partir de este momento se denominó como **MontA** a la bentonita de apariencia granular y de coloración blanco humo (crema claro); **MontB** a la bentonita de apariencia pulverulenta y coloración ocre claro; y **MontX** a la desconocida de apariencia pulverulenta y color gris claro.

Para asegurar la selección de las bentonitas se proceden a realizar los siguientes análisis fisicoquímicos¹⁸:

a). Prueba de hinchamiento

Se pesó 1g. de arcilla seca y tamizada, y se agregó lentamente pequeñas cantidades de la arcilla a una probeta graduada de 100 ml que contenía agua destilada hasta llevar al enrase de 100 ml, de tal modo que la cantidad agregada se dispersó correctamente. Se dejó reposando por 24 horas y se

registró la diferencia de altura de la suspensión de arcilla al inicio y al final de la prueba tal como se muestra en la Tabla N°V.3.1.

TABLA N°V.3.1. Prueba de hinchamiento de las arcillas

Muestra	Hinchamiento (ml)	Capacidad de hinchamiento	Observaciones
MontA	0,7	0.25 veces	No presenta suspensión
MontB	5.3	7.57 veces	Permanece en suspensión
MontX	0	- - -	No presenta suspensión

Se observa que las dos primeras muestras presentan propiedades de expansión por adsorción de agua, características de una bentonita, la **MontA** presenta poco hinchamiento la cual es concordante para una montmorillonita cálcica, debido a que el ión calcio presenta propiedades floculantes, y la **MontB** por el contrario muestra una alta capacidad de hinchamiento, lo cual es propio de una montmorillonita sódica con propiedades de flocuantes

característico en arcillas que presentan cationes de intercambio grandes como por ejemplo K^+ y Na^+ .

Sin embargo, la muestra **MontX** no presenta ninguna capacidad de hinchamiento.

b). pH de las arcillas

Para determinar el pH de las arcillas, se pesó 2 g. de arcilla seca y tamizada, y se disolvió en agitación constante hasta formar una suspensión estable con 100 ml de agua destilada. El pH del agua destilada fue ajustado a pH neutro adicionando carbonato de sodio o ácido sulfúrico (1/10).

Para medir el pH se utilizó un pHmetro marca Cole-Parmer's modelo 5652-10 con electrodo Cole Parmer modelo 60648.

Los resultados se muestran en la Tabla N°V.3.2 siguiente:

Tabla N°V.3.2. pH de las arcillas

Muestra	pH (al 2%)	Temperatura (°C)
MontA	9,16	17,1
MontB	9,30	17,2
MontX	5,77	19,0

En general, las bentonitas en suspensiones tienen valores de pH superiores a 7. En la tabla se muestra que **MontA** y **MontB** presentaron características básicas, mientras que **MontX** presentó carácter ácido no común en arcillas del tipo bentonitas.

c). Capacidad de cambio catiónico (CCC)

El contenido de mineral arcilloso en una muestra puede ser identificado por la medida de su capacidad de cambio catiónico. Uno de los métodos para medir esta capacidad es la conocida prueba del azul de metileno.

El procedimiento es el siguiente: En un vaso de 500 ml se colocó 3 g. de arcilla seca y tamizada, conteniendo 300 ml de agua destilada y se agitó la

suspensión de arcilla durante 15 minutos. Se pipeteó 50 ml de la muestra que estaba siendo agitada y se llevó a un matraz de 250 ml. Se agregó 2 ml de ácido sulfúrico 5 N y se tituló con solución de azul de metileno 0,01 N hasta que una gota de la solución titulada formó una aureola celeste alrededor de la mancha impresa en un papel de filtro común.

La cantidad adsorbida de este colorante orgánico por la arcilla indica directamente la cantidad de cationes intercambiables expresada en miliequivalentes por 100 g de muestra.

La capacidad de cambio catiónico en meq/100 g fue calculada mediante la siguiente expresión:

$$CCC = ml \text{ consumidos} / \text{peso de muestra} * 15 \quad [V.3.1.]$$

El resultado se registra en la Tabla N°V.3.3.

Tabla N° V.3.3.

Capacidad de cambio iónico

Muestra	CCC (meq/100 g)
MontA	120,0
MontB	117,5
MontX	15,0

La capacidad de cambio de la **MontX** se encuentra muy por debajo del límite mínimo de una bentonita (80meq/100g), por lo que se puede deducir de los resultados que dicha arcilla no posee iones de intercambio; contrariamente las bentonitas **MontA** y **MontB** presentan capacidades de intercambio muy similares a las encontradas en la literatura, entre 80 - 150 meq / 100 g de muestra.

d). Análisis Estructural

Para confirmar los resultados anteriores se realizó un análisis por espectroscopía infrarroja (IR) a la muestra **MontX** (Figura N°V.3.1.).

El análisis mostró una modificación de las señales de tensión correspondientes a los enlaces de hidrógeno, entre el agua interlaminar y los oxígenos superficiales (3626 cm^{-1}) a frecuencias mayores y aparición de una nueva señal a 3819 cm^{-1} de aproximadamente igual intensidad; sin embargo, la señal correspondiente a las vibraciones de deformación de los hidroxilos de la capa octaédrica (1636 cm^{-1}) no aparece, con lo cual se confirmó que esta señal no corresponde a los OH estructurales.

En la zona correspondiente a las vibraciones de tensión del enlace Si-O-Si (1040 cm^{-1}), en esta muestra aparecieron 3 señales en su lugar a 1114 cm^{-1} , $1032,3\text{ cm}^{-1}$ y $1007,4\text{ cm}^{-1}$, lo cual indicó que tampoco existe una conformación de tipo estructural tetraédrica.

Sin embargo, la aparición de la señal correspondiente a la vibración Al-OH-Al a 912 cm^{-1} y la atribuida al enlace Si-O-Mg a 468 cm^{-1} ; permitió establecer que se trata de un material del grupo de las esmectitas, pero no perteneciente a la clase de las montmorillonitas.

En base de los análisis realizados, el empleo del material **MontX** quedó descartado para los fines que se persiguen en este trabajo.

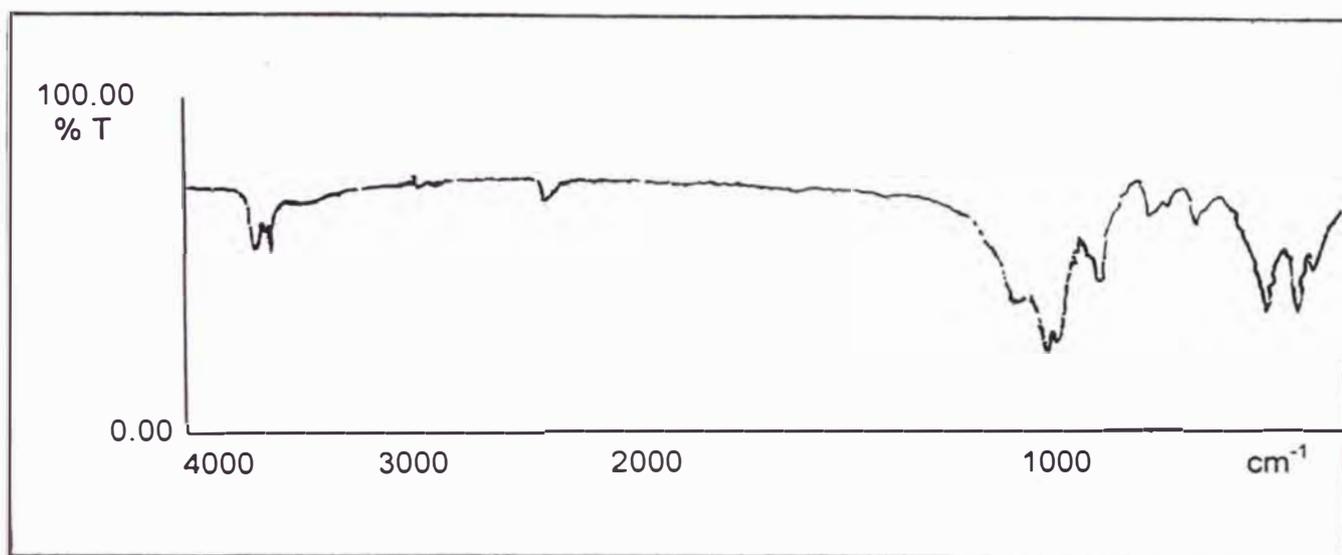


Figura N°V.3.1. Espectroscopía Infraroja muestra MontX

PEAK X 4000 400
 threshold 1.00% band

cm-1	%	cm-1	%	cm-1	%
3852.2	65.88	3819.9	66.45	3696.4	48.62
3654.0	54.58	3619.2	47.38	1684.1	66.56
1114.0	34.99	1032.3	21.24	912.4	40.69
537.7	32.13	468.9	39.51	430.0	43.10

Pastilla de Kbr al 1%

V.4. CARACTERIZACION DE LOS MATERIALES SELECCIONADOS

Una vez seleccionados los materiales se presenta a continuación la caracterización de los mismos como complemento a los análisis previos que se hicieron en el inciso anterior.

Las muestras **MontA** y **MontB** son provenientes de yacimientos ubicados en Piura y Huancayo respectivamente. La primera muestra fue proporcionada por la Facultad de Geología, Departamento de Espectroscopía de la Universidad Nacional de Ingeniería y la segunda a través de la Empresa Agregados Calcareos S.A.

Las arcillas presentan las siguientes características:

V.4.1. Análisis estructural

a). Difracción de Rayos X (DRX)

El Difractograma de la muestra **MontA** (Figura N°V.4.1.1.), da un valor de 14,93 Å para el espaciado basal d_{001} , este y las otras señales corresponden con el encontrado en la literatura (ficha ASTM 13-135), y

que pertenece a una muestra de montmorillonita cálcica magnésica bastante pura. También se observa una señal a $1,50 \text{ \AA}$ (reflexión 060), indicativo de un mineral dioctaédrico (Brindley y Bronw, 1980).

De igual manera, el difractograma de rayos X de la muestra **MontB** (Figura N°V.4.1.1.), da un valor para el espaciado basal de $d_{001} = 14,05 \text{ \AA}$ y picos a $4,03$; $2,82$ y $2,48 \text{ \AA}$ que corresponden con los encontrados en literatura (fichas ASTM 13-259 y 11-695) pertenecientes a muestras de montmorillonita sódica magnésica con impurezas de α -cristobalita. También, se presenta una señal a $1,5$ (d_{060}) indicativo de un mineral octaédrico.

b) Espectroscopía Infrarroja (IR)

En orden a avanzar en el conocimiento de las muestras de partida, se ha realizado la identificación de los grupos superficiales por espectroscopía infrarroja (Figura N°V.4.1.2.).

En la muestra **MontA**, aparecen las vibraciones de tensión correspondientes a los enlaces de hidrógeno entre el agua interlamilar y los oxígenos superficiales, que aparecen a los $3628,4 \text{ cm}^{-1}$, y su señal de deformación a $1636,4 \text{ cm}^{-1}$. La banda atribuída

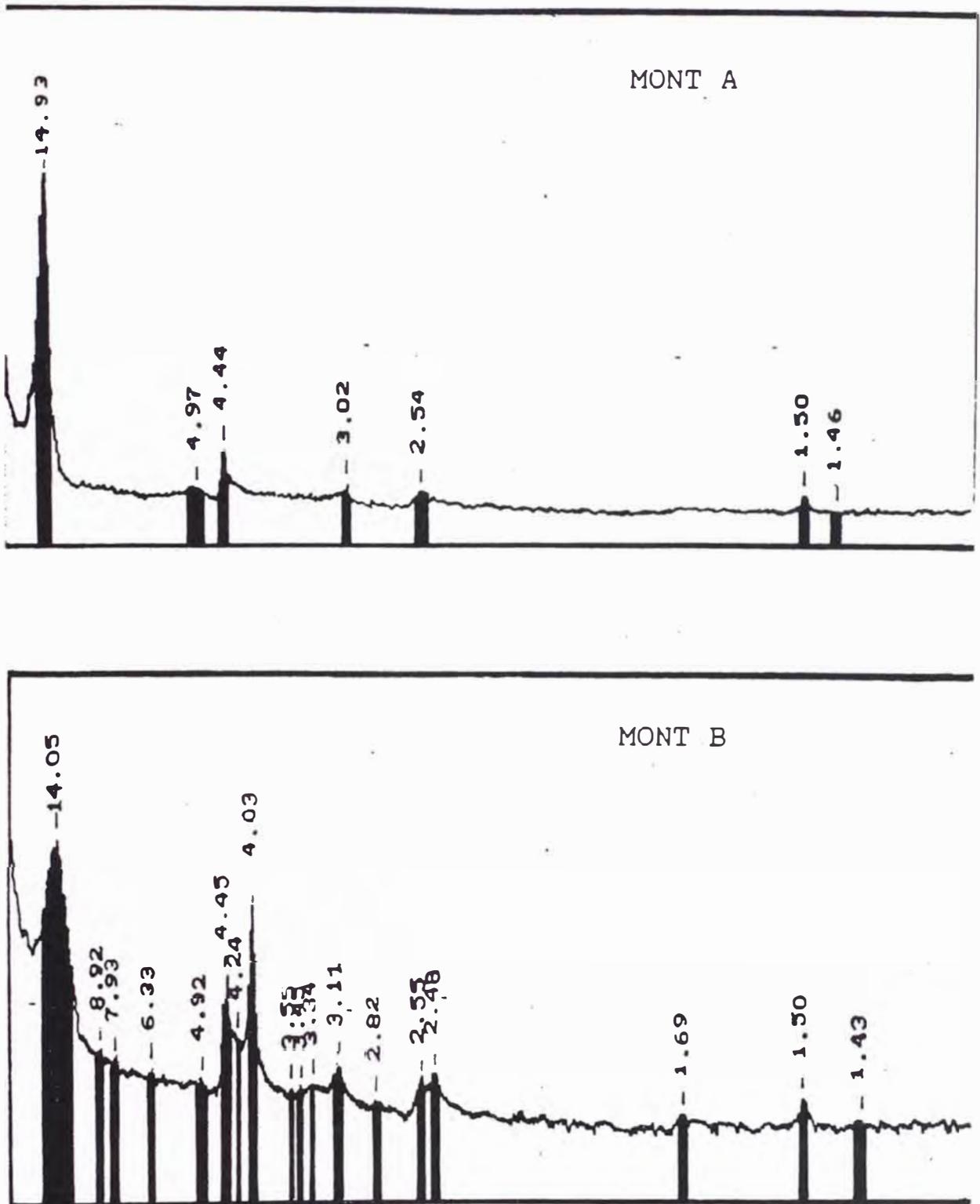


Figura N°V.4.1.1.

Difracción de Rayos X del material de Partida.

a las vibraciones de tensión del enlace Si-O-Si de la capa tetraédrica aparece a 1040 cm^{-1} y las vibraciones de deformación Si-O a $522,5\text{ cm}^{-1}$. La banda a $464,8\text{ cm}^{-1}$ es atribuída al enlace Si-O-Mg.

De manera similar, el espectro IR de la muestra **MontB**, presenta vibraciones de tensión y de deformación a 3628 cm^{-1} y $1636,3\text{ cm}^{-1}$ correspondientes con los enlaces de hidrógeno entre el agua interlaminar y los oxígenos superficiales.

De igual manera aparecen las bandas a 1044 cm^{-1} y $521,8\text{ cm}^{-1}$ (vibraciones de tensión del enlace Si-O-Si y de deformación del Si-O respectivamente), y las bandas a $795,9\text{ cm}^{-1}$ y $468,2\text{ cm}^{-1}$ (señal correspondiente a la sílice libre y al enlace Si-O-Mg respectivamente). Existe un pico bastante intenso que aparece aproximadamente a 1100 cm^{-1} , que se solapa con la señal a 1040 cm^{-1} (Si-O-Si), y que puede deberse a la señal producida por la presencia de trazas de α -cristobalita, confirmadas en el análisis de difracción de rayos X, ello también se corrobora con la mayor intensidad de la banda a 795 cm^{-1} , que corresponde a las vibraciones de deformación Si-O-Si.

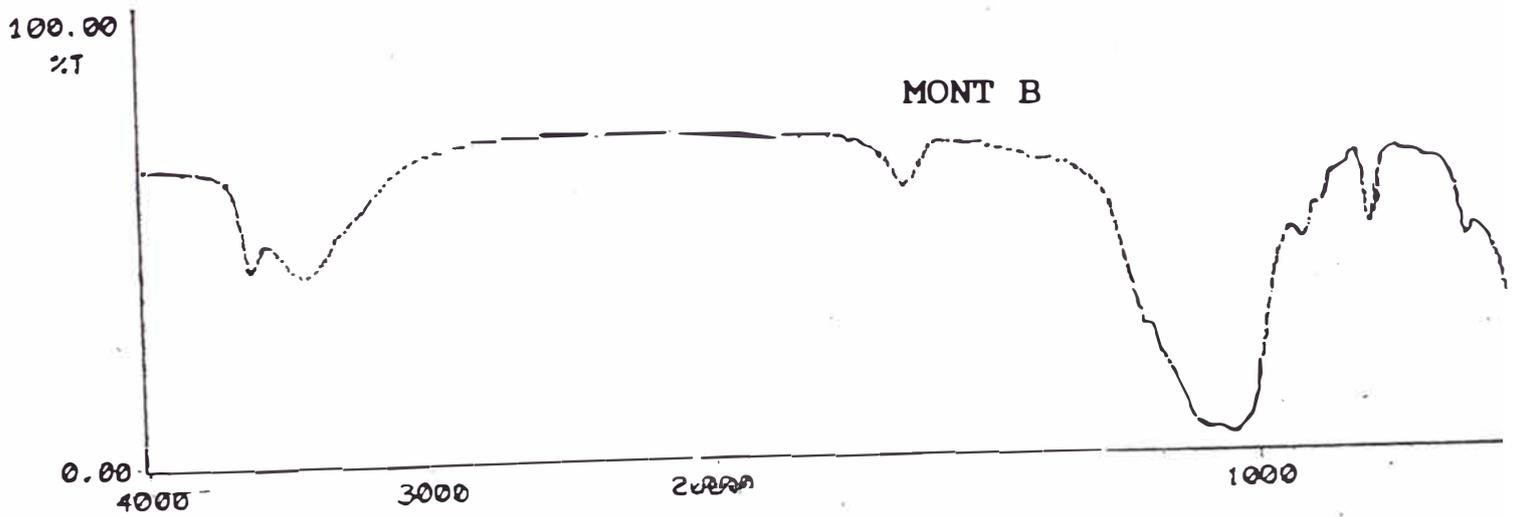
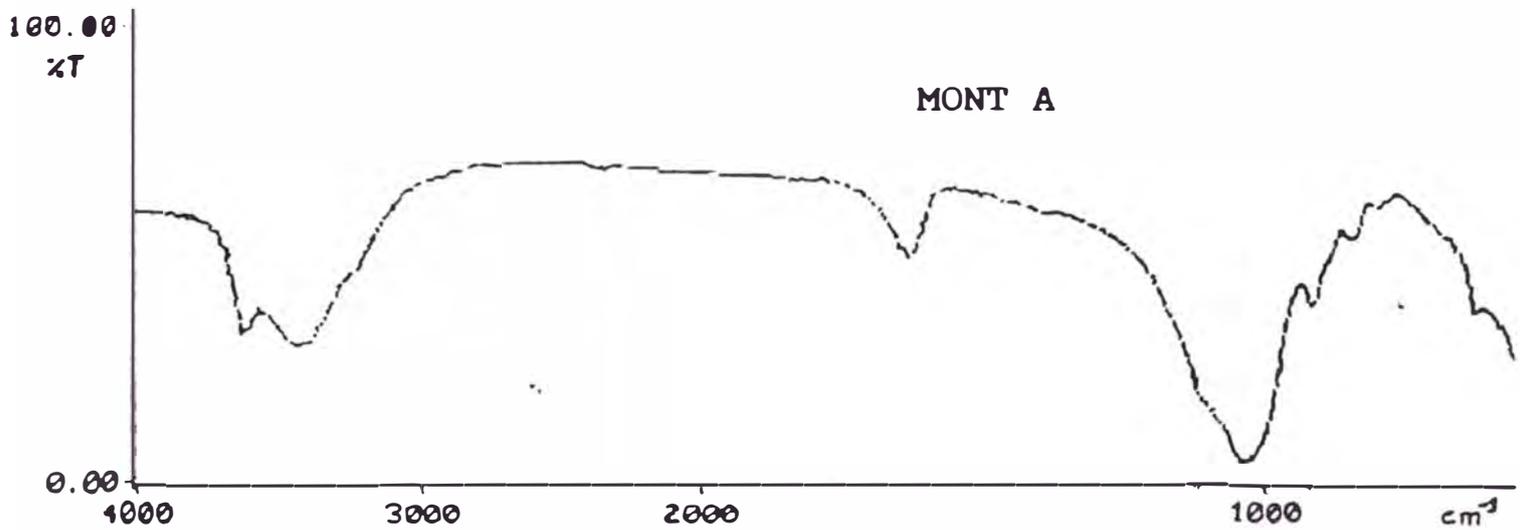


Figura N°V.4.1.2.

Espectroscopia Infraroja del material de partida.

V.4.2. Análisis elemental

En la Tabla N°V.4.2.1. se muestra el análisis elemental de las muestras **MontA** y **MontB**.

Tabla N°V.4.2.1. Análisis químico elemental de las muestras de partida.

Elemento	MontA	MontB
SiO ₂	50,90	62,76
Al ₂ O ₃	13,52	12,13
Fe ₂ O ₃	2,12	3,04
CaO	3,58	1,79
MgO	3,64	2,04
Na ₂ O	0,08	2,13
K ₂ O	0,09	0,54
TiO ₂	0,211	N.D
MnO	0,018	N.D
P x C	25,8	15,57

Donde:

PxC son los productos combustibles (volátiles, materia orgánica, humedad).

N.D = No determinado

V.4.3. Propiedades físicas

En la Tabla N°V.4.3.1. se muestran las propiedades físicas de las muestras **montA** y **montB**. El procedimiento de cálculo se muestra en el Anexo N°IX.5.

Tabla N°V.4.3.1. Propiedades Físicas

Muestra	G.E	%H	X_{max.} micrones	X_{medio} micrones
MontA	2,17	12,0	405,5	217
MontB	2,20	8,0	433,1	247,6

Donde:

G.E : Gravedad Específica

%H : Humedad relativa

X_{max.} : Tamaño máximo de partícula

X_{medio} : Tamaño medio de partícula

V.4.4. Análisis Textural

a) Area superficial

En la Tabla N°V.4.4.1. se muestran los resultados de las áreas superficiales de las arcillas sin tratamientos termo-ácidos.

Tabla N°V.4.4.1. Area específica

Muestra	Area específica (m²/g)
MontA	49,0
MontB	47,2

V.5. PROCESO DE ACTIVACIÓN A NIVEL LABORATORIO

La manufactura de una arcilla activada es más complicada que la manufactura de las tierras de Fuller. Existen siete etapas importantes en el proceso de activación : (1) preparación de la materia prima; (2) disgregación; (3) activación; (4) lavado de impurezas; (5) eliminación del agua mecánicamente; (6) secado; (7) acondicionamiento al tamaño de malla requerida¹⁹.

1. Acondicionamiento de la materia prima

Las bentonitas seleccionadas antes del tratamiento de activación fueron trituradas, molidas y tamizadas por malla Tyler N°60, utilizando un molino de bolas de porcelana y un mortero.

2. Disgregación

Durante esta fase, se transforma el sólido en un lodo uniforme. Para ello la arcilla fue incorporada y mezclada con agua desionizada poco a poco hasta conseguir la homogenización de la mezcla; la relación arcilla/agua que se utilizó fue de 1 a 5.

Si se añade directamente al reactor la arcilla, el ácido y el agua (con el fin de disgregar y activar en un sola fase), se aprecia un aglutinamiento de la arcilla, teniendo como consecuencia de este un ataque no uniforme del ácido, requiriéndose del uso de un defloculante (Trifosfato sódico) que disperse la arcilla.

3. Activación

En esta etapa las dos arcillas seleccionadas **MontA** y **MontB** previamente disgregadas fueron

sometidas a la acción del ácido clorhídrico (relación arcilla/ácido de 1 a 10) a diferentes concentraciones (0,5; 1; 3 y 4 N) en un reactor con reflujo, mantenidas bajo agitación y temperatura constante, mediante un controlador con el set point de 80 °C y 100°C, a 1 atm. de presión y durante un tiempo de activación (0,5 y 1 hora).

Un procedimiento similar al anterior se realizó empleando ácido sulfúrico, pero con la diferencia en que se utilizó poco más del doble del tiempo de activación anterior.

A partir de este momento denotaremos a las arcillas activadas de la manera siguiente:

$$X E a / b / c \quad [V.1]$$

donde :

X = Muestra de arcilla: A para MontA y B para MontB

E = Cl para tratamiento con ácido clorhídrico

SO₄ para tratamiento con ácido sulfúrico

a = Concentración normal del ácido

b = Temperatura de activación

c = Tiempo de activación

4. Lavado

En esta etapa se logra eliminar los restos de ácido de lodo activado.

El lavado de la arcilla con agua desionizada fue realizada en un filtro Buchner a una presión de vacío de 5 Torr. hasta alcanzar un pH de lavado entre 3,5 - 4,5.

El producto final de lavado fue un material de aspecto jabonoso, compacto, y cuya humedad osciló entre 40 - 60 %.

5. Secado

El secado se realizó en una mufla a 60 °C durante un día, la arcilla una vez seca, fue molida y tamizada por malla Tyler N°60, y mantenido en el desecador hasta el momento de su uso.

**VI. EMPLEO DE LAS BENTONITAS ACTIVADAS
PARA LA ADSORCIÓN DEL CROMO**

VI. EMPLEO DE LAS BENTONITAS ACTIVADAS PARA LA ADSORCIÓN DEL CROMO

VI.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Como se sabe, los océanos cubren un 70% de la superficie del planeta, alcanzando un volumen aproximado de 1400 millones de Km³ de agua, y cumplen un papel fundamental sobre el clima: los cambios en el volumen, la temperatura y la composición de los mares afectan los ecosistemas de toda la tierra. El 85% de la contaminación marina, en América Latina y en casi todo el mundo, se origina en las descargas de aguas residuales urbanas, industriales, pesticidas, desechos sólidos, etc^{2,26}.

Para comprender realmente en toda su magnitud el problema generado, en la Tabla N°VI.1.1. se muestra

claramente como se encuentra extendida la contaminación en el Océano Pacífico, y en la Tabla N°VI.1.2. como se presenta alarmante la contaminación en el mar del Callao, debido a las actividades industriales múltiples que se ubican en sus orillas, y a lo que se deberían sumar las descargas procedentes del río Rímac.

Entre las industrias, específicamente la industria del cuero se caracteriza por el gran volumen de descarga de sus efluentes líquidos y de residuos sólidos, generados en los diferentes procesos o etapas de producción; además, sus aguas residuales tienen una composición muy compleja que varía según el programa de fabricación de la industria y de la materia prima empleada. En la mayoría de las curtiembres, no existe una disposición adecuada de dichos residuos, causando por ello, problemas de contaminación por los componentes tóxicos, en especial sulfuro y cromo, los cuales se desechan en altas concentraciones²⁹.

La toxicidad de las sales de cromo, respecto a la vida acuática de plantas, sistemas biológicos de purificación, etc. varía apreciablemente con el valor del pH y el estado de oxidación del mismo trivalente o hexavalente.

Tabla N°VI.1.1. Contaminación en el Pacífico Sur

Área	Clasificación	Actividad de desarrollo
Golfo de Panamá	Grave	Construcción del Canal
Golfo Chiriguí	Grave	Minería
Bah. Panamá	Fuerte	Múltiples actividades (*)
Buenaventura	Grave	Alcantarillado
Tumaco	Grave	Alcantarillado
Estera Salada	Grave	Desechos domésticos e indust.
Órganos	Moderado	Petróleo
Pto. Talara	Moderado	Efluentes industriales
Pto. Supe	Moderado	Industria pesquera
Bah. Chimbote	Grave	Múltiples actividades (*)
Bah. Callao	Fuerte	Múltiples actividades (*)
Pto. Pisco	Moderado	Industria pesquera
Pto. Ilo	Moderado	Industria pesquera
Bah. Ite	Grave	Relaves mineros
Arica	Moderado	Industria pesquera
Bah. Iquique	Grave	Industria pesquera
El Colorado	Grave	Desecho industrial
El Moro	Grave	Desecho doméstico
Playa Brava	Moderado	Aguas servidas
Chañara	Grave	Relaves mineros (*)
Coquimbo	Grave	Desechos domésticos
Arauco	Fuerte	Múltiples actividades

(*) Residuos industriales de cromo

VI. Empleo de las Bentonitas Activadas
para la Adsorción del Cromo

Tabla N°VI.1.2. Descargas directas al Mar del Callao

Actividad	Tratamiento	Volumen (m3/año)	Contaminante
Papel y pulpa	No tiene	14400	Fibras,sust.orgánicas en suspensión, temp.,sólidos sedimentables.
Fertilizante	No tiene	1870000	Compuesto orgánicos, pH, temperatura.
Farmacéuticos, químicos	No tiene	2017000	Diversas sustancias orgánicas/inorgánicas, temperatura.
Petróleo	Separadores API y CPI	- - -	Aceites, grasas, fenoles, temperatura, metales pesados.
Curtiembres	No tiene	54000	Sulfuros, cromo(III), ácidos, pH
Productos Pesqueros	No tiene	11459969	- - -
Pinturas, barnices y lacas	No tiene	233400	Pigmentos químicos, resinas, temperatura.
Metalurgia	No tiene	531000	Ácidos, temperatura, residuos inorgánicos.

Fuentes: Dirección de Saneamiento Ambiental (Ministerio de Salud), "Estudio de la contaminación del Litoral Peruano", Moron Octavio²⁸.

Los cromatos y bicromatos son irritantes para la piel pudiendo causar úlceras y por inhalación son cancerígenos; las sales de cromo trivalente no muestran toxicidad por lo que su presencia en el agua potable no causa inquietud, sin embargo, para la salud humana, su presencia en aguas superficiales se sancionan por igual ya que paulatinamente estas se transforman por oxidación, en sales de cromo hexavalente^{29,30}.

Los estudios realizados por Mackenzie²⁹, evidencian que los efectos tóxicos del cromo hexavalente se manifiestan recién, cuando las concentraciones del mismo en el agua de bebida sobrepasa los 25 ppm, ya que en esta dosis puede producirse una acumulación de cromo en los tejidos. Los cromatos tienen efectos corrosivos en el tracto intestinal y pueden causar la inflamación de los riñones.

Estudios realizados sobre la fauna marina determinaron que cantidades de cromo del orden de 5 a 200 ppm pueden afectar las funciones biológicas de los peces, cantidades menores afectan a los organismos y otras formas de vida acuática que les sirven de alimento²⁹.

El cromo también inhibe el crecimiento de algas; para ciertas especies se señalan dosis de 1 mg/l, y la mayoría no resiste concentraciones superiores a 6 mg/l, con la consiguiente disminución de la capacidad de autodepuración de las aguas²⁹.

En el Perú, los residuos líquidos provenientes de los efluentes de los diferentes procesos de producción del cuero son desechados a la Red de Alcantarillado después de la sedimentación, normalmente realizada en pozos contruídos sin ningún dimensionamiento, por ende no cumpliendo la función para lo cual fueron diseñados. Los desagües de las curtiembres ubicadas en la zona industrial del Cercado de Lima son recolectados por los alcantarillados y descargados directamente a orillas del mar y sin ningún tratamiento. En la Tabla N°VI.1.3. se aprecia la evaluación rápida de las fuentes de contaminación de las industrias de curtiembre de la zona industrial de Lima, tomado de un estudio de minimización de desechos de curtiembres del año 1992²⁹. En base a lo anterior, se observa claramente la necesidad de reducción y/o eliminación del cromo, de este tipo de efluentes, por ello se realizarán pruebas que permitan determinar la capacidad de adsorción de este metal sobre las arcillas activadas tratadas previamente.

**Tabla N°VI.1.3. Evaluación rápida de fuentes de contaminación
de la Industria de Curtiembres de la zona industrial de Lima.**

Industria y manufactura de cuero	Prod.Tn de piel /año 10 ³	pH	Volumen desecho m ³ /día	DBO5 Tn/año	DQO Tn/año	S.S Tn/año	Cromo Tn/año	Sulfuro Tn/año
La Colonial	7,30	8,5	321,0	649,70	1883,40	1007,4	25,55	51,10
La Unión	4,01	9,5	128,0	356,89	1034,58	553,38	14,04	58,07
Cocodrilo	5,01	9,2	162,0	445,89	1292,58	691,38	17,54	35,07
Tres Bocas	2,40	12,2	40,0	213,60	619,20	331,20	8,40	16,80
Perla del Pacífico	6,60	6,0	64,0	587,40	1702,80	910,80	23,10	46,20
Vermi	2,50	10,5	90,6	222,50	645,00	345,00	8,75	17,50
El Diamante	4,60	10,8	140,0	409,40	1186,80	634,80	16,10	32,20
El Aguila	5,60	11,0	150,0	498,40	1444,80	792,80	19,60	39,20
Export. Peruana	1,70	10,5	45,0	151,30	438,60	234,60	5,95	11,90
Rímac de Mauricel	4,98	9,8	60,0	443,22	1284,84	687,74	17,43	34,86
PROMEDIO	4,11	9,7	148,42	366,19	1061,55	567,81	4,40	28,80

Tomado de  Influencia de la minimización en la industria de cuero , W. Perales, UNI

VI.2. ADSORCIÓN DE CROMO HEXAVALENTE EN LAS ARCILLAS ACTIVADAS

VI.2.1. Descripción del método

Las arcillas previamente activadas, han sido tamizadas pasando por malla TYLER N°30, secadas a 105°C por 2 horas y almacenadas en un desecador. Se utilizan concentraciones de cromato de potasio (de 50 a 1000 ppm.) como soluciones de partida.

Para determinar la capacidad de cromo hexavalente en las arcillas activadas (pretratadas), se utilizó la técnica batch para evaluar las condiciones de equilibrio. El estudio se realizó en una serie de erlenmeyers de 250 ml provistos con agitador magnético. Se tomaron medidas cuantitativas de uno o dos gramos de arcillas, las cuales fueron colocadas en cada erlenmeyer con 50 ml de las diferentes soluciones preparadas de cromato de potasio. Posteriormente se adiciona ácido sulfúrico (1/10) o carbonato de sodio para ajustar el pH del medio a un valor previamente establecido¹⁵.

El test consiste en dejar agitando la mezcla arcilla - efluente por aproximadamente 24 horas en un

agitador magnético eléctrico, permitiendo de esta manera que la mezcla permanezca en suspensión a fin de mejorar el contacto. Se ensaya bajo las mismas condiciones, una muestra en blanco conteniendo la concentración inicial de cromo sin adición de arcilla.

Concluida esta operación, la arcilla es centrifugada a 200 rpm, alrededor de una hora, para permitir que esta se sedimente. Se extrae la parte líquida sobrenadante para determinar el cromo presente, el cual fue medido utilizando el método espectrométrico basado en la técnica de la difenilcarbazida³¹. La cantidad adsorbida en la arcilla es el resultado del balance de masa entre la concentración que se tiene de la prueba en blanco y la que se tiene en la muestra en contacto con la solución de cromo.

Todo el procedimiento ya descrito se encuentra esquematizado en el diagrama de flujo de la Figura N°VI.2.1.

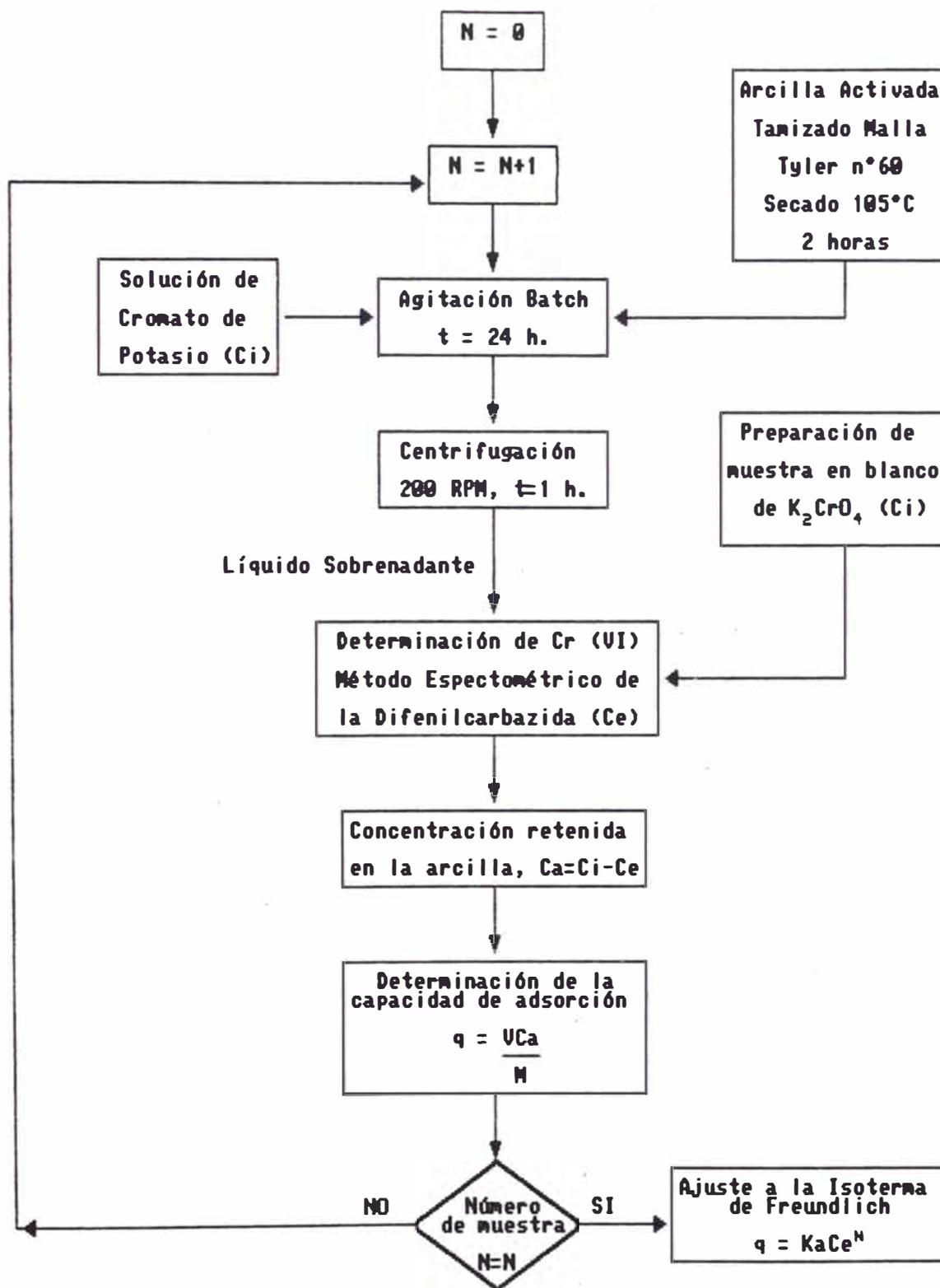


Figura N°VI.2.1. Diagrama de flujo experimental de la adsorción del cromo (VI)

VI.2.2. Resultados Experimentales y Discusión

A continuación se realiza el análisis del comportamiento de la adsorción del cromo por efecto del pH y su modelamiento matemático a través de una isoterma de adsorción.

a.- Efecto del pH

Se realizaron ensayos preliminares con concentraciones iniciales de 50 ppm de cromo hexavalente y con una relación arcilla/efluente de 0,02 g/ml durante 24 horas, los resultados (Tabla N°VI.2.2.1.) mostraron que a un pH de 3,01 la arcilla sin tratamiento ácido retenía la mayor cantidad de cromo hexavalente, este valor se encuentra dentro del rango de 2,5 y 3,3 reportado por Dorairaja et al (1990)¹⁵, en su estudio acerca de la adsorción de cromo en arcillas.

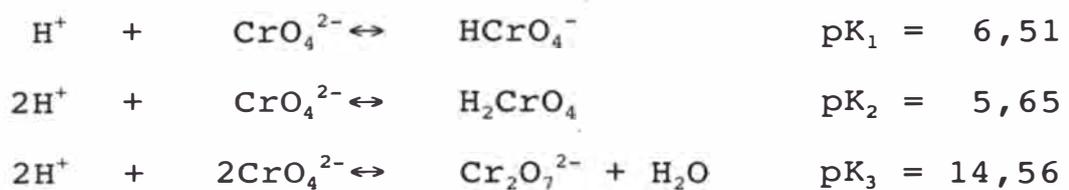
Como se sabe, el cromo hexavalente es capaz de formar diferentes complejos en solución acuosa generando una distribución de especies de cromo (VI) que depende de las condiciones de pH y de la concentración total de cromo.

Tabla N°VI.2.2.1.

Efecto del pH en la adsorción del Cr(VI+)

Muestra	PH	Tramitancia	Ceq (ppm)
MontA	3,01	84,4	31,42
MontA	5,22	81,4	37,68
MontA	7,84	79,4	41,85
MontB	3,01	82,8	34,76
MontB	5,22	81,2	38,10
MontB	7,84	80,0	40,60

Los principales complejos formados según Latimer et al(1952); Richard y Bourg(1991)⁶ son:



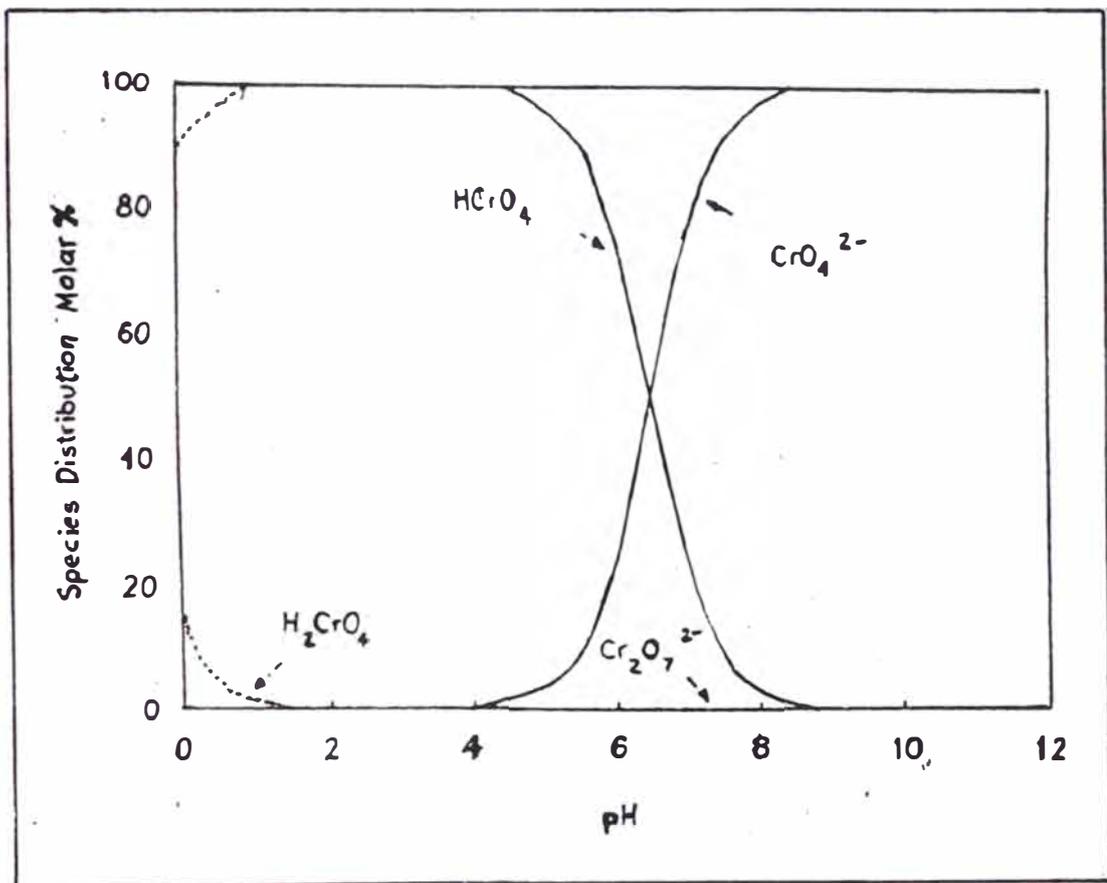


Figura N°VI.2.2.1. Diagrama de Distribución de complejos de Cr(VI) en solución acuosa.

La Figura N°VI.2.2.1. muestra la distribución de las especies de cromo (VI) a diferentes valores de pH según Leyva et al(1994).

De acuerdo con este diagrama, las especies predominantes de cromo (VI) son: HCrO_4^- (ion bicromato) a pH menores de 4, y CrO_4^{2-} (ion cromato) a pH por encima de 9.

Teniendo en cuenta esta distribución y las condiciones de pH estudiadas se puede establecer que la arcilla adsorbe predominantemente la especie HCrO_4^- (ion bicromato).

De lo anterior, se deduce una relación directa entre la cantidad molar de HCrO_4^- adsorbida y la cantidad molar de cromo (VI) adsorbido, el cual nos permitirá realizar el estudio propuesto.

b.- Isoterma de adsorción

La data experimental de adsorción mostrada en la Tabla N°VI.2.2.2. fue ajustada según la isoterma de Freundlich y los valores de los parámetros de dicha isoterma fueron calculados utilizando el método de mínimos cuadrados (Tabla N°VI.2.2.3.).

Tabla N°VI.2.2.2. Adsorción del cromo hexavalente sobre las arcillas activadas.

Muestra	Ce (ppm)	q (mg/g)
AC1 1/100/0,5	56,16	0,292
	109,59	0,355
	521,80	9,603
	1029,10	6,263
AC1 3/100/0,5	39,35	0,533
	130,67	1,503
	643,58	6,598
	1259,33	0,507
AC1 3/80/0,5	72,85	0,459
	155,72	0,418
	657,50	6,210
	-	-
BC1 0,5/100/1	40,60	0,470
	132,34	1,420
	587,92	7,950
	1245,42	0,855
BC1 1/100/1	75,36	0,334
	145,70	0,752
	531,92	9,341
	1231,50	1,082
BC1 3/100/0,5	39,77	0,512
	130,67	1,503
	546,17	8,993
	1231,50	1,082
BC1 3/80/0,5	78,70	0,167
	145,70	0,752
	546,17	8,993
	619,18	1,589

Relación arcilla/efluente de 0,02; Concentración inicial Cr (VI) de 50 a 1260 ppm; Temperatura de 23 °C; pH de 3,0 y tiempo de adsorción de 24 horas.

La isoterma de Freundlich³² es representada matemáticamente como sigue:

$$q = K_a Ce^n \quad [VI.2.2.1.]$$

Donde:

q = masa de Cr (VI) adsorbida (mg/g)

C_e = concentración de equilibrio de cromo (mg/l)

K_a = parámetro de la isoterma de Freundlich

n = parámetro de la isoterma de Freundlich

Por un balance de masa, la adsorción (q) está dada por:

$$q = V(C_i - C_e)/M \quad [VI.2.2.2.]$$

Donde:

C_i = concentración inicial de cromo (mg/l)

V = volumen de Cr (VI) usado (l)

M = peso de arcilla (g)

Tabla N°VI.2.2.3.

Parámetros de la Isoterma de Freundlich

MUESTRA	T(°C)	Ka (mg ¹⁻ⁿ l ⁿ g ⁻¹) 10 ⁻⁵	n	Factor de correlación
ACL 3/80/0,5	23	128,00	1,2742	0,9296
ACL 3/100/0,5	23	1900,00	0,8998	0,9998
BCL 3/80/0,5	24	2,63	2,0290	0,9978
BCL 3/100/0,5	25	823,00	1,0990	0,9960
ACL 1/100/1	24	24,60	1,6640	0,9697
BCL 1/100/1	23	16,00	1,7380	0,9948
BCL 0,5/100/1	23	871,00	1,0620	0,9983

Los datos de la isoterma de adsorción son representados en las curvas ploteadas en la Figura N°VI.2.2.2., Figura N°VI.2.2.3., Figura N°VI.2.2.4. y Figura N°VI.2.2.5. mostrando los efectos que ocasionan en la adsorción: la temperatura de activación y la concentración del ácido.

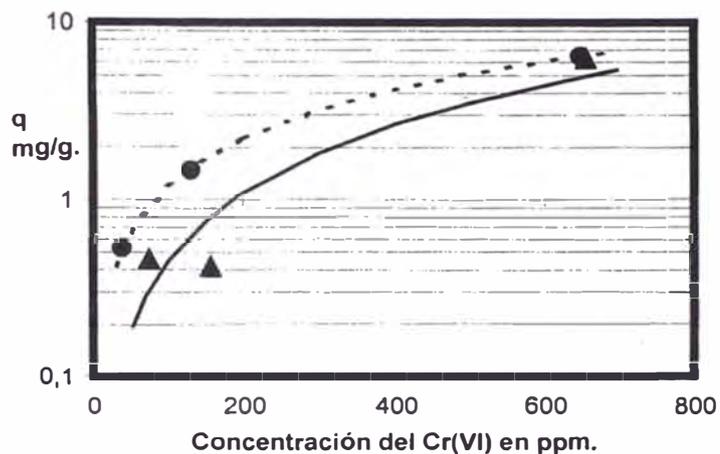


Figura N°VI.2.2.2. Efecto de la temperatura de activación en la isoterma de adsorción Cr (VI).

ACL 3/80/0,5 [—]; ACL 3/100/0,5 [..]

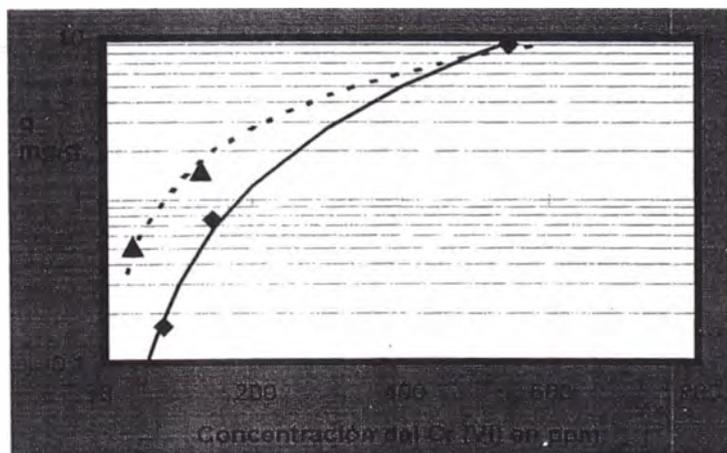


Figura N°VI.2.2.3. Efecto de la temperatura de activación en la isoterma de adsorción Cr (VI).

BCL 3/80/0,5 [—]; BCL 3/100/0,5 [..]

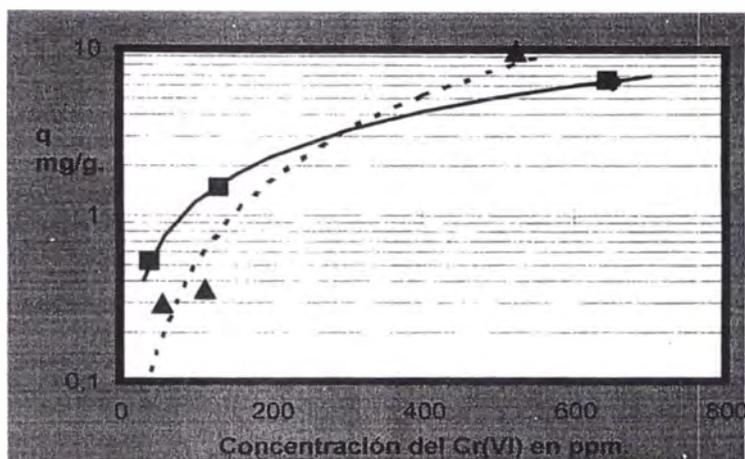


Figura N°VI.2.2.4. Efecto de la concentración del ácido en la arcilla para la adsorción Cr(VI)

ACL 3/100/0,5 [—]; ACL 1/100/0,5 [..]

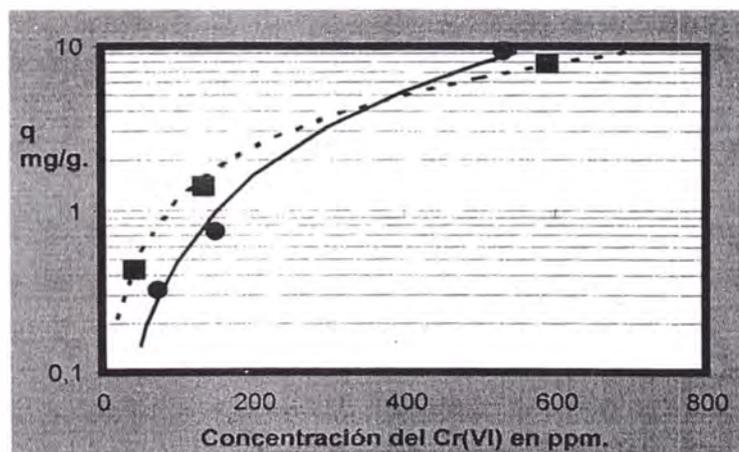


Figura N°VI.2.2.5. Efecto de la concentración del ácido en la arcilla para la adsorción Cr(VI).

BCL 1/100/1 [—]; BCL 3/100/1 [..]

Independientemente del tipo de material, el comportamiento del cromo hexavalente está afectado por las condiciones del pretratamiento termo - ácido aplicado en la arcilla.

En la Figura N°VI.2.2.2, se analiza el efecto de la temperatura del pretratamiento, y como puede observarse la adsorción de cromo (VI) se favorece más (en las AC13) cuanto mayor es la temperatura y este comportamiento se cumple en todo el rango estudiado de concentraciones.

De igual manera, en la Figura N°VI.2.2.3, la adsorción de cromo (VI) es mayor en la muestra BC13/100 que en su homóloga BC13/80. Una explicación a este hecho estaría en que el incremento de la temperatura favorecería la separación de las láminas de la arcilla provocando un aumento en el tamaño de la abertura hacia la región interlaminar de la arcilla; esto se puede comprobar a través de los resultados de DRX (Figura N°VI.2.2.6), en los cuales el espaciado basal d_{001} , característico de la medida de la distancia interlaminar de la arcilla, se incrementa de un valor mínimo de 9,6 Å en el material seco a valores de 12,40 Å en la muestra BC13/80 y a un valor de 13,32 Å para BC13/100.

Este resultado se corrobora con el aumento del área específica del material de partida de $47,2 \text{ m}^2/\text{g}$, a valores de $87,9 \text{ m}^2/\text{g}$ y $91,8 \text{ m}^2/\text{g}$ para las muestras BC13/80 y BC13/100 respectivamente.

En cuanto a las concentraciones de ácido en las arcillas se aprecia un comportamiento diferente, así: en la Figura N°VI.2.2.4. la muestra AC11/100/0,5 adsorbe menor cantidad de cromo a concentraciones bajas del mismo (menores de 300 ppm) con respecto a su homóloga AC13/100/0,5. Sin embargo a medida que la concentración de cromo aumenta, este comportamiento se invierte. Este resultado se verifica en la Figura N°VI.2.2.5. con el estudio de las muestras BC10,5/100/1 y BC11/100/1 que indican que a pesar de la diferencia estructural de ambas muestras (una cálcica, **MontA**; y otra sódica magnésica, **MontB**); después del pretratamiento termo - ácido siguen una misma tendencia cualitativa.

Nuevamente el pretratamiento ácido ha ocasionado modificaciones en la porosidad de las muestras, el espaciado basal de la muestra BC10,5/100/1 resulta un valor de $13,14 \text{ \AA}$, menor que el producido por la muestra BC11/100/1 de $15,04 \text{ \AA}$. Esto implicaría que a una mayor concentración de cromo la adsorción sería mayor cuando las láminas se encuentran más

abiertas; sin embargo, a concentraciones bajas de cromo existiría un fenómeno adicional que son los efectos difusionales, en este caso la fuerza difusora sería menor para poder penetrar en el interior de la arcilla favoreciéndose más probabilísticamente aquellas cuya abertura es pequeña.

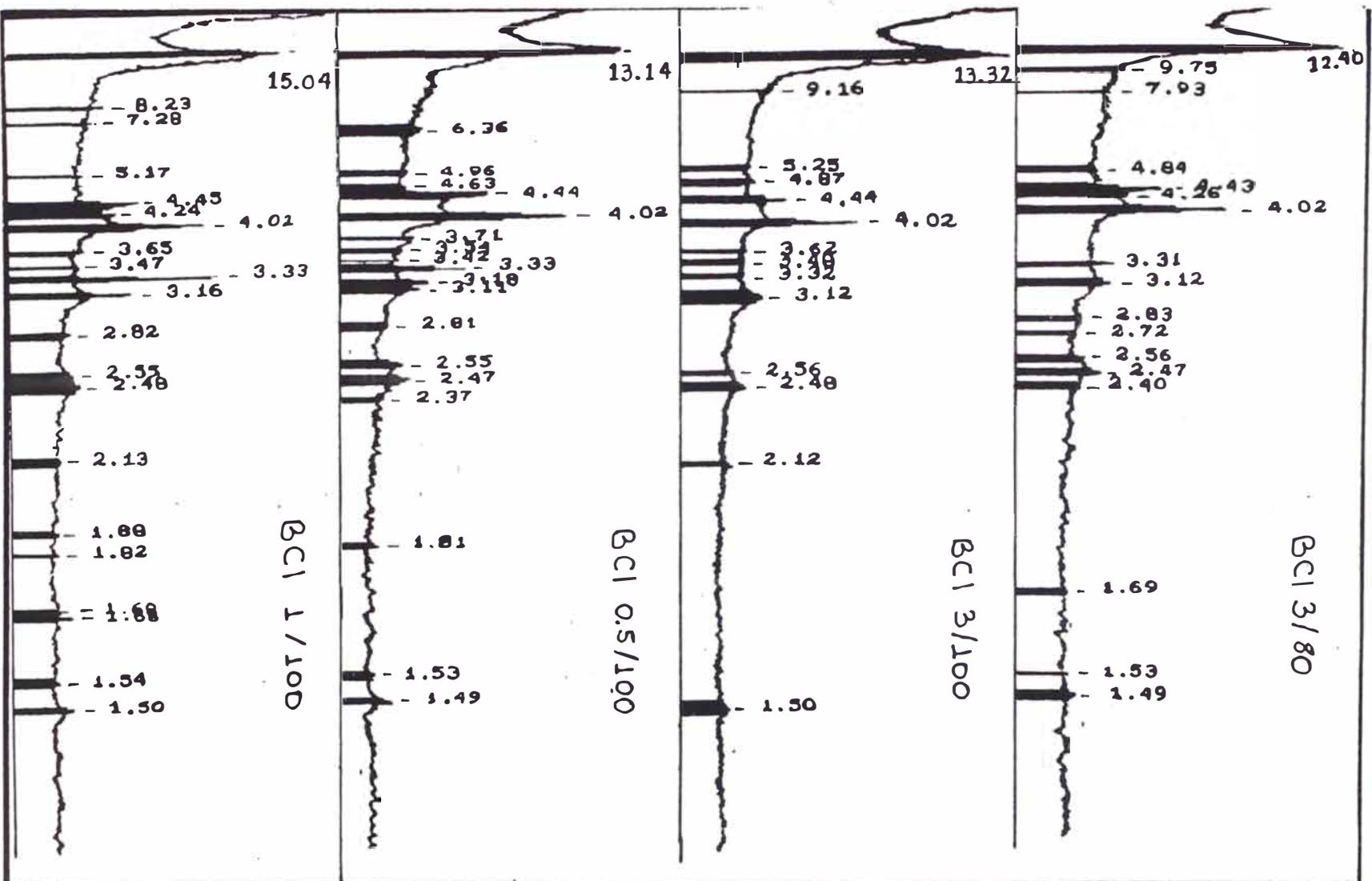


Figura N° VI.2.2.6.
Difractogramas de las arcillas activadas

VI.3. ADSORCIÓN DE CROMO CONTENIDO EN UN EFLUENTE INDUSTRIAL

VI.3.1. Características del efluente industrial

Desde el punto de vista de la contaminación, en una curtiembre los procesos que más contribuyen a la carga orgánica e inorgánica del efluente total son el remojo, el pelambre y el curtido²⁹.

El propósito del curtido de pieles es la producción de un material durable y resistente a la degradación causada por mecanismos físicos y biológicos. Existen diversos métodos de curtido, entre los más usados tenemos: Curtición vegetal y curtición mineral³³.

En la curtición mineral son utilizados sales de cromo, magnesio, fierro y aluminio, siendo el más importante el curtido al cromo, debido a que este presenta como principal ventaja la reducción del tiempo de curtición (alrededor de un día), el resultado de este proceso es un cuero de mayor resistencia al calor y al desgaste. El tratamiento se efectúa en tambores cilíndricos giratorios en un período de 5 a 6 horas con una concentración que varía de 1,5% a 8% de Cr_2O_3 ^{29,33,34}.

El efluente proveniente del proceso de curtido contiene menor cantidad de sustancias orgánicas disueltas y suspendidas que los sectores previos (remojo, pelambre, piquelado, entre otros), pero contribuye con la presencia de cromo (III) que alcanza en el efluente total concentraciones superiores a la permitida por la legislación sanitaria de varios países (de 2 a 5 ppm)²⁹.

En nuestro caso particular se tiene un efluente industrial que proviene del desagüe del proceso de curtido, con las siguientes características: coloración verde azulado, pH 4,0; porcentaje de sólidos en suspensión igual a 0,05% en peso y una concentración de Cromo trivalente de 2223 ppm.

Tabla N°VI.3.1.1. Formulación del curtido

Producto químico	% en peso
Tensoactivo	0,2
Sulfito de Amonio	47,0
Enzima	0,6
Sal industrial	7,0
Ácido Sulfúrico	1,5
Sal de cromo (Sulfato de cromo autobasificado al 33%)	7,0
Formiato de sodio	0,4

VI.3.2. Optimización de las variables involucradas en la adsorción

Para determinar la capacidad de adsorción del Cromo (III) contenido en el efluente industrial, se utilizó la técnica batch descrita en el inciso VII.2.2. En este caso se empleó una relación arcilla/efluente de 0,04 y un tiempo de contacto de 24 horas, a un pH promedio de $2,6 \pm 0,1$. Las concentraciones empleadas de Cromo (III), obtenidas por dilución, fueron de 2223; 1667,25; 1111,5 y 556 ppm. que representan el 100; 75; 50 y 25 % en volumen. En el cálculo de la concentración de equilibrio se utilizó la técnica descrita anteriormente y para lo cual se tuvo que realizar una oxidación de Cromo (III) a Cromo (VI) por el método que se explica en el Anexo IX.3.

Posteriormente, para optimizar las variables involucradas en el proceso de adsorción (temperatura, tiempo y relación arcilla/efluente) se utilizó la arcilla que presentó la mayor capacidad de adsorción a concentraciones altas de cromo trivalente.

El efecto de la temperatura de adsorción y de la relación arcilla/efluente se realizó mediante un diseño factorial 3^2 . El rango de temperatura ensayada fue de 30; 40 y 60 °C, en tanto que la relación

arcilla y efluente fue variada en 0,05; 0,1 y 0,2 g/ml de efluente. El método consistió en colocar las diferentes relaciones arcilla/efluente en erlenmeyers de 125 ml de capacidad, provistos de una pastilla magnética y colocados sobre un baño termostático a la temperatura prefijada por espacio de 8 horas.

Por último a variable tiempo de contacto fue evaluada a las mejores condiciones de temperatura, pH, relación arcilla/efluente encontradas; para lo cual el ensayo fue realizado durante 1; 2; 4; 6; 12; 20 y 24 horas, todos ellos bajo concentraciones iniciales de Cromo (III) iguales a 2223 ppm.

VI.3.3. Resultados experimentales y discusión

VI.3.3.1. Con respecto a la adsorción

En el desarrollo de los resultados experimentales se han considerado los siguientes aspectos:

- a. El proceso de adsorción de cromo trivalente sobre arcillas naturales y activadas.

b. La optimización de las variables de temperatura y la relación arcilla/efluente bajo el método factorial.

c. La determinación del tiempo de equilibrio bajo las condiciones óptimas anteriormente obtenidas.

a. Proceso de adsorción de cromo (III)

En la Tabla N°VI.3.3.1., se resumen los resultados de la adsorción de cromo trivalente sobre las arcillas. El análisis de estos resultados nos permitió establecer que las arcillas naturales **MontA** y **MontB** tienen un bajo poder adsorbente a concentraciones altas, la adsorción tan solo es efectiva a concentraciones de cromo menores de 600 ppm.

Con respecto a los materiales activados en este caso, a diferencia de la adsorción de cromo hexavalente, no se ha logrado una isoterma de adsorción que explique el comportamiento experimental, lo cual podría indicar que pueden existir reacciones de competencia en los centros de adsorción con otros elementos contenidos en el efluente además de cromo trivalente (tal como se había indicado en la Tabla N°VI.3.1.1.1.).

**Tabla N°VI.3.3.1. Adsorción de Cromo trivalente contenido
en el efluente del proceso de curtido sobre las arcillas.**

Muestra	% T	Ce (ppm)	q (mg/g)	% Adsor.
MontA	-	-	-	-
	-	-	-	-
	-	-	-	-
	96,8	553,0	0,625	4,31
MontB	-	-	-	-
	-	-	-	-
	-	-	-	-
	97,2	469,5	2,712	18,80
Ac11/100/1	90,2	1930,8 ^a	7,306	13,10
	93,2	1304,5 ^b	9,069	21,80
	95,8	761,8 ^c	8,744	31,50
	99,0	93,8 ^d	9,625	83,16
Ac13/100/1	89,8	2014,3	5,219	9,40
	93,0	1346,3	8,023	19,30
	94,8	970,5	3,525	12,70
	98,6	177,3	9,463	68,10
BC11/100/1	92,2	1513,3	14,195	31,90
	94,4	1054,0	15,331	36,80
	95,2	887,0	5,613	20,20
	98,6	177,3	9,463	68,10
BC11/80/1	89,4	2097,8	3,131	5,60
	92,8	1388,0	6,981	16,70
	96,4	636,5	11,875	42,70
	97,6	386,0	4,244	30,50
BSO ₄ 1/100/2	-	-	-	-
	92,0	1555,0	2,806	6,70
	95,2	887,0	5,613	20,20
BSO ₄ 3/100/2	-	-	-	-
	91,4	1680,3	0,231	0,50
	94,4	1054,0	1,438	5,20
	97,4	427,8	3,200	23,00

a,b,c,d representan las concentraciones en equilibrio, al inicio de la prueba las concentraciones de cromo eran 2223; 1667; 1112 y 556 ppm. respectivamente.

Por esta razón los resultados muestran solamente tendencias del comportamiento experimental; en este caso se ha definido un nuevo parámetro denominado porcentaje de adsorción, el cual sólo es aplicable cuando se trabaja bajo una misma relación arcilla/efluente, se define como:

$$\% \text{ Adsor.} = (c_i - c_f) * 100 / c_i \quad [\text{VI.3.3.1.}]$$

Donde:

c_i = concentración de cromo (III) al inicio.

c_f = concentración de cromo (III) al finalizar.

Luego, en cuanto a los resultados para un mismo tipo de arcilla con concentraciones de ácido diferentes en la activación (AC11/100/1 y AC13/100/1) se observó un mayor porcentaje de adsorción en todo el rango estudiado de concentraciones del efluente en la muestra cuya concentración del ácido es moderada (AC11/100/1), este mismo comportamiento se observó para las muestras activadas con ácido sulfúrico (BSO₄1/100/2 y BSO₄3/100/2). Así mismo, el efecto del tipo de ácido utilizado en la activación (BC11/100/1 y BSO₄1/100/2) indicó que el porcentaje de adsorción es menor cuando se utilizan muestras activadas con ácido sulfúrico.

Por último, en cuanto al efecto de la temperatura de activación se encontró que el porcentaje de adsorción se incrementa cuanto mayor es la temperatura de activación (BC11/100/1 y BC11/80/1).

Para explicar mejor estos comportamientos se muestra en la Tabla N°VI.3.3.2 el efecto de las variables involucradas en la activación sobre el área específica y el espaciado basal d_{001} .

Tabla N°VI.3.3.2. Efecto de la temperatura y de la concentración del ácido en la activación

Muestra	Area Específica		Espaciado d_{001}	
	80 °C	100 °C	80 °C	100 °C
BC1 0,5	-	79,8	14,93	13,14
BC1 1	93,7	101,5	15,16	15,04
BC1 3	87,9	91,8	12,40	13,32
BC1 4	-	-	12,79	12,63

Como puede observarse en la Tabla, a mayor temperatura se aprecia una mejora en el área superficial y en cuanto a la porosidad de las muestras, la apertura de los poros (espaciado basal

d_{001}) es favorecida a concentraciones de ácido moderado; sin embargo, con un aumento en la concentración del mismo, dicho espaciado disminuye en valor y en intensidad, de manera similar ocurre con su área superficial; esto nos estaría indicando que la estructura de la arcilla está afectándose por el ataque ácido principalmente en la capa octaédrica siendo mayor el ataque cuando mayor es la concentración del ácido.

Resumiendo, la muestra BC11/100/1 presentó en promedio una buena capacidad de adsorción (q) respecto a las otras (q alto a concentraciones altas y q bajo a concentraciones bajas), seguida de la muestra AC11/100/1 de comportamiento inverso al anterior (q alto a concentraciones bajas y q moderado a concentraciones altas), lo que posibilita mejorar el porcentaje de adsorción por combinación de ambos materiales.

b. Optimización de las variables de Temperatura y relación arcilla/efluente

En al Tabla N°VI.3.3.3 se muestran los valores obtenidos de la adsorción para las dos variables en estudio. El análisis de la misma nos permite dar las siguientes observaciones:

Cuando la temperatura de adsorción aumenta, la capacidad de adsorción disminuye bajo una misma relación arcilla/efluente.

Para una misma temperatura, el incremento de la relación arcilla/efluente reduce la concentración de Cromo (III) en el efluente, pero la capacidad de adsorción de la arcilla también decrece.

Aparentemente un aumento en la cantidad de arcilla nos debería dar una disminución en la concentración proporcional al número de centros de adsorción por gramo de arcilla, esto es, si se duplicara la cantidad de arcilla debería reducirse por lo menos al doble el contenido de cromo en el efluente; sin embargo, esto no se refleja en los resultados, lo que nos hace suponer que el proceso de adsorción estaría siendo afectado por un parámetro adicional relacionado con los efectos difusionales, es decir, una mayor cantidad de arcilla produce un número de centros de adsorción que a la vez dificultan la difusión del metal hacia dichos centros para un mismo tiempo de contacto.

Tabla N° VI.3.3.3. Efectos simultáneos entre la temperatura y la relación arcilla/ efluente de la muestra BCl 1/100/1

Temperatura	30°C			40°C			60°C		
	Relación arc/efl.	T	Ce(ppm)	q(mg/g)	T	Ce(ppm)	q(mg/g)	T	Ce(ppm)
0,05	90,9	1785	8,767	90,0	1973	5,010	89,2	2140	1,670
0,10	91,0	1764	4,593	90,4	1889	3,340	89,4	2098	1,253
0,20	91,2	1722	2,505	90,6	1847	1,879	89,8	2014	1,044

Nota: Todos los ensayos fueron realizados a una concentración inicial de cromo III igual a 2223 ppm.

Para corroborar esta hipótesis se determinó el área superficial de una muestra activada y de la misma después de la adsorción del cromo, como se muestra en la Tabla N° VI.3.3.4 siguiente:

**Tabla N° VI.3.3.4 Efecto de la
adsorción sobre el área**

Muestra	Area (m²/g)
BC1 1/100/1 inicial	101,5
BC1 1/100/1 gastada	32,6

Como puede observarse la adsorción del cromo tan sólo ocupa una parte del área superficial disponible (68%) quedando aún centros de adsorción que no son ocupados.

Con referencia al efecto de la temperatura estudios similares realizados con otros adsorbentes indicaron que el proceso de adsorción esta ligado directamente con su entalpía de adsorción. En nuestro

caso, las arcillas estudiadas han presentado un comportamiento similar al de una alúmina activada con lo que podemos prever que su naturaleza es de tipo exotérmica, lo cual explicaría que la disminución de temperatura favorece la capacidad de adsorción.

c) Tiempo de Adsorción

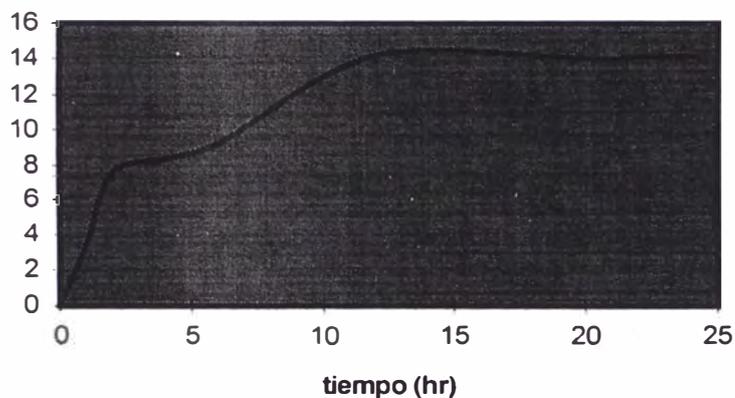
Con los parámetros previamente establecidos se determinó la influencia del tiempo de contacto en la adsorción del cromo (III), para ello se trabajó con la muestra que presentó en promedio las mejores características de adsorción. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla N° VI.3.3.5.

Dichos datos graficados en la Figura N° VI.3.3.1 permitieron determinar que el equilibrio de la adsorción se logra a las 12 horas de iniciado el proceso con una capacidad máxima de adsorción de 14,2 mg de cromo por gramo de arcilla, esto es una concentración de equilibrio de 1513,0 ppm que representa una reducción de 32% de la concentración inicial.

**Tabla N° VI.3.3.5. Tiempos de contacto en la adsorción del
cromo (III) sobre la muestra BCl 1/100/1**

Tiempo (hr)	Tramitancia	Ce (ppm)	q (mg/g)
1	89,6	2056,00	3,340
2	90,6	1847,25	7,515
4	90,8	1805,50	8,350
6	91,0	1763,75	9,185
12	92,2	1513,25	14,19
20	92,0	1555,00	13,36
24	92,2	1513,25	14,19

Determinación del Tiempo de Adsorción



**Figura N^a VI.3.3.1.1. Determinación del tiempo
de adsorción en las arcillas activadas**

VI.3.3.2. Con respecto a la Activación

Las muestras BC1 1/100/1 y AC1 1/100/1 mostraron en promedio las mejores características de adsorción por lo que se determinó en ellas sus propiedades físicas y químicas complementando así los resultados de caracterización presentados anteriormente.

Este estudio comprendió el análisis por Difracción de Rayos X (DRX), espectroscopía Infraroja (IR) y medida del área superficial.

a) Difracción de Rayos X (DRX)

En la Figura N° VI.3.3.2.1., se aprecia los difractogramas de las muestras MontA y AC1 1/100/1, pueden observarse en esta última, la aparición de algunos picos a 3,32; 2,20 y 1,65 Å, siendo estas señales de baja intensidad con lo cual podemos establecer que el ataque ácido no ha dañado en forma notoria la estructura cristalina de la arcilla dada que las señales más intensas (que son propias del material original) permanecen inalterables.

En la Figura N° VI.3.3.2.2., se observan que en los difractogramas de las muestras MontB y BC1 1/100/1, el ataque ácido aumenta el espaciado basal d_{001} de 14,05 a 15,04 Å creando poros de mayor tamaño. Aparece una nueva señal en la muestra BC1 1/100/1 a 3,33 y 3,16 Å que corresponden a la presencia de α -cuarzo (Ficha ASTM 5-0490) el cual es producido como consecuencia del tratamiento termo-ácido aplicado. Por otro lado, el ataque ácido tampoco ha dañado la estructura cristalina de la arcilla.

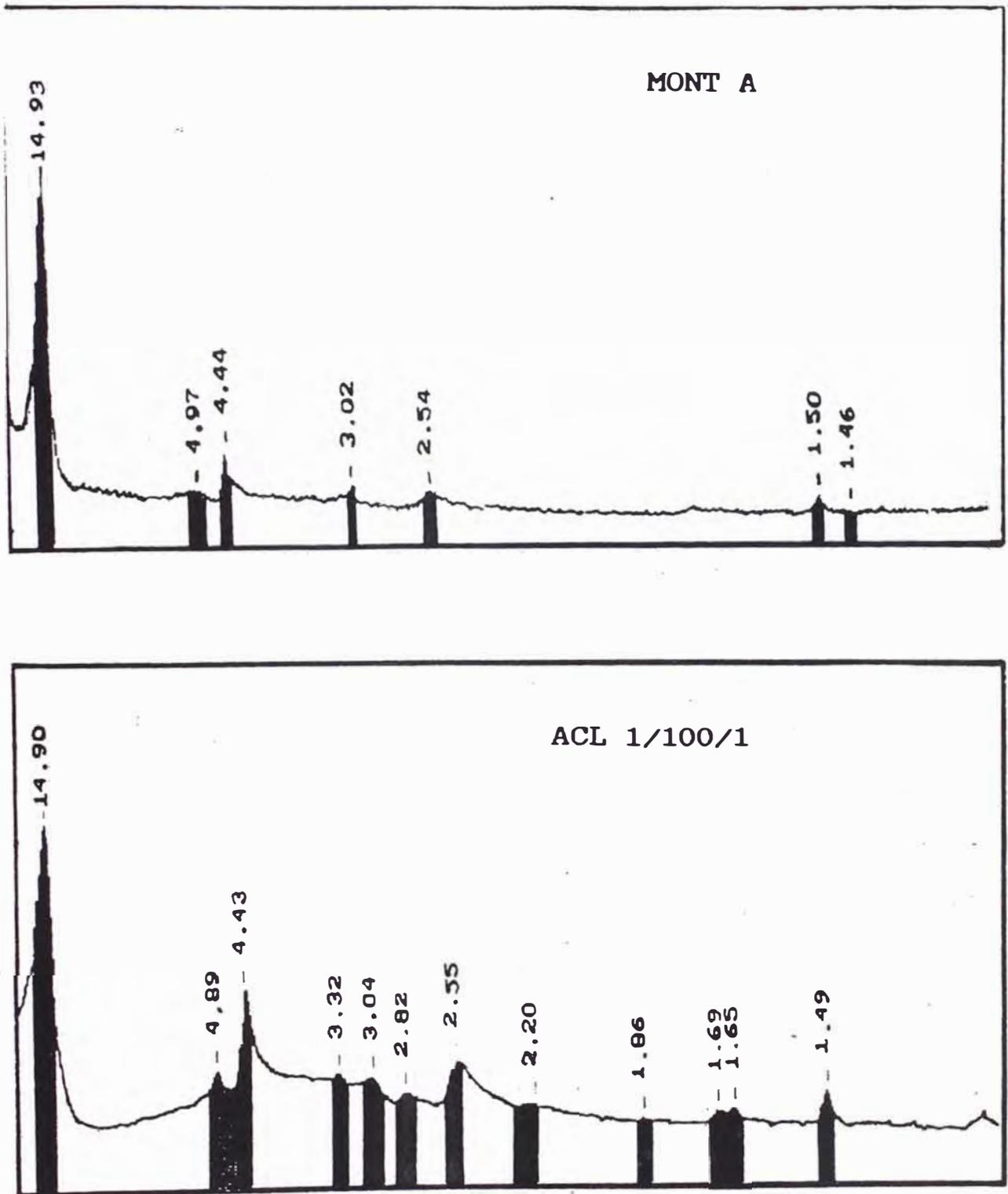


Figura N°VI.3.3.2.1. Difractogramas RX

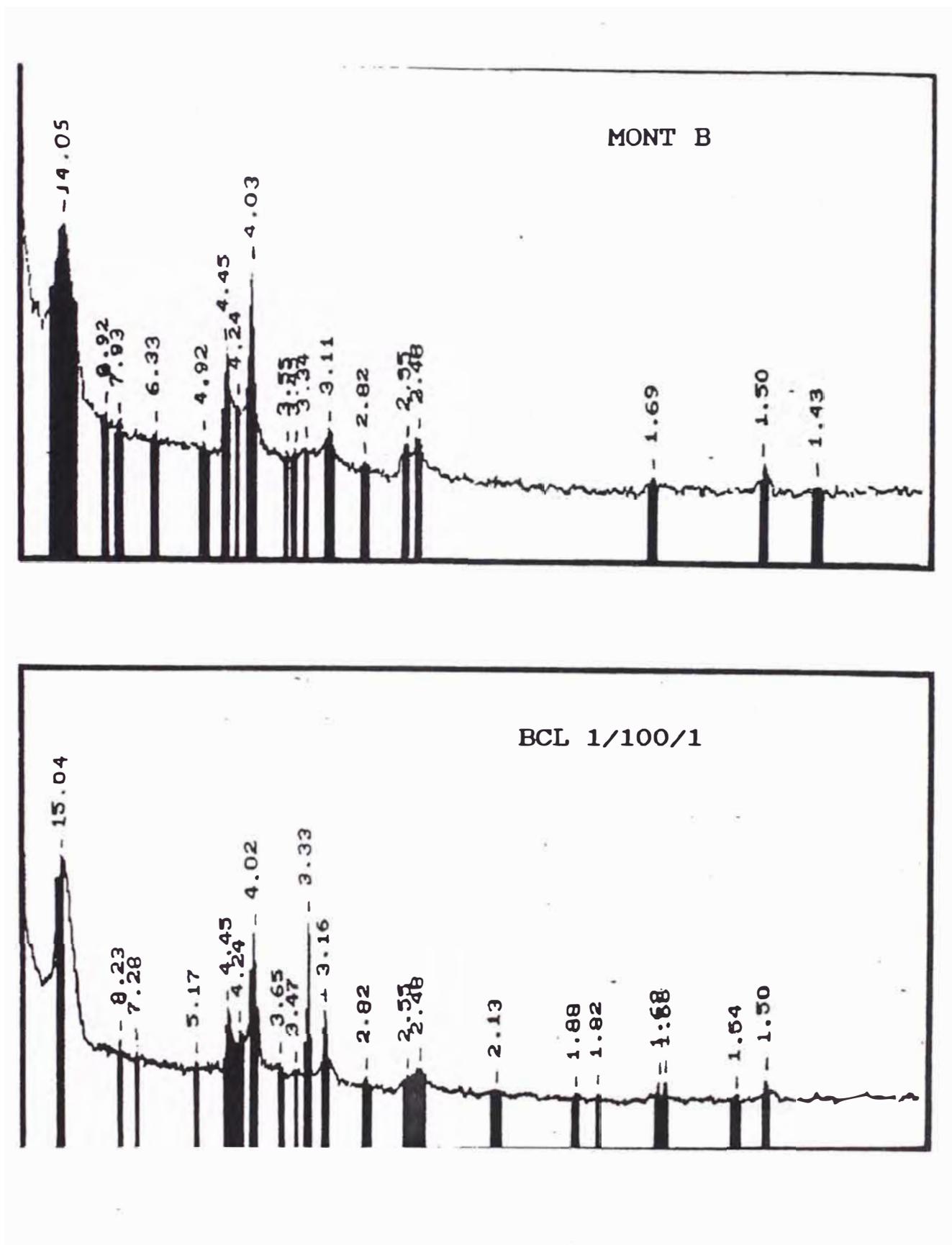


Figura N°VI.3.3.2.2. Difractogramas RX

b) Espectroscopia Infrarroja (IR)

En la Figura N° VI.3.3.2.3, se observa que existe una disminución notoria en la muestra AC1 1/100/1 con respecto al material de partida MontA en la intensidad de las vibraciones de tensión y deformación a 3628,4 y 1636 cm^{-1} respectivamente, esto nos estaría confirmando que el ataque ácido esta debilitando las energías de enlace de tipo Van Der Waals produciendo una disminución en la señal correspondiente. Este ataque ácido se centra principalmente en la capa octaédrica debido a la desaparición de la señal Al-OH-Al a 916,2 cm^{-1} en el material activado; sin embargo, la zona correspondiente a la capa tetraédrica, señal de tensión y deformación a 1040 y 521 cm^{-1} , prácticamente no han sido modificadas en la intensidad relativa tomando como base la línea de referencia mostrada.

Igualmente la intensidad relativa de la banda atribuida al enlace Si-O-Mg a 464,8 cm^{-1} se mantiene con respecto a las bandas de tensión y de deformación del silicio. Se aprecia en la muestra MontA un pequeño hombro a aproximadamente 3200 cm^{-1} el cual es atribuido a la formación de puente de hidrógeno en la estructura. Esta señal en la muestra activada ha

desaparecido completamente obteniéndose una línea continua. La señal aproximada entre 2200-2300 cm^{-1} corresponde a la señal del CO_2 del aire y no es propio del material.

En suma lo que se tiene es claramente un ataque ácido principalmente en la capa Octaédrica manteniéndose la capa tetraédrica inalterable.

En la Figura N° VII.3.3.2.4, se observa los espectogramas de las arcillas BCl 1/100/1 y MontB, en la cual el ataque ácido en las zonas correspondientes a las vibraciones de tensión y deformación de los OH (grupos Hidroxilos) a 3628 y 1636 cm^{-1} respectivamente, es algo menor que en las muestras con arcilla tipo A.

De igual manera, el ataque ácido afecta las otras señales a frecuencias menores, en la zona correspondiente a la sílice libre (1100 cm^{-1}) dicha banda se ensancha lo cual nos está indicando una mayor cantidad de sílice libre con respecto al material de partida o una mayor interferencia debido a trazas de cristibalita. Se puede observar también una desaparición de la señal a 916 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones Al-OH-Al ocasionado por el ataque ácido.

La intensidad de la señal Si-O-Mg a 468 cm^{-1} permanece prácticamente inalterable, lo cual indirectamente nos estaría indicando que el ataque termo-ácido ocurre en forma preferencial hacia los enlaces más débiles Al-OH-Al de la capa octaédrica.

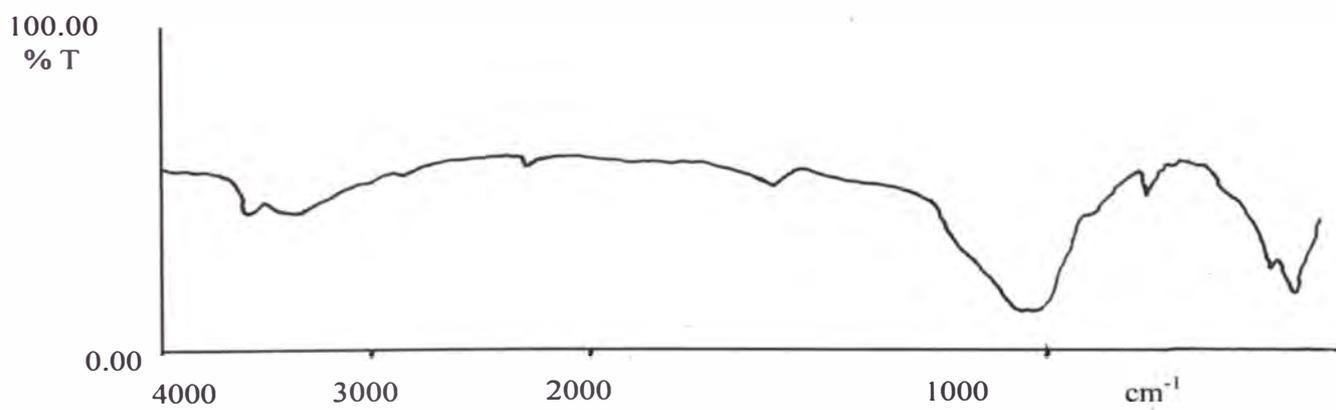
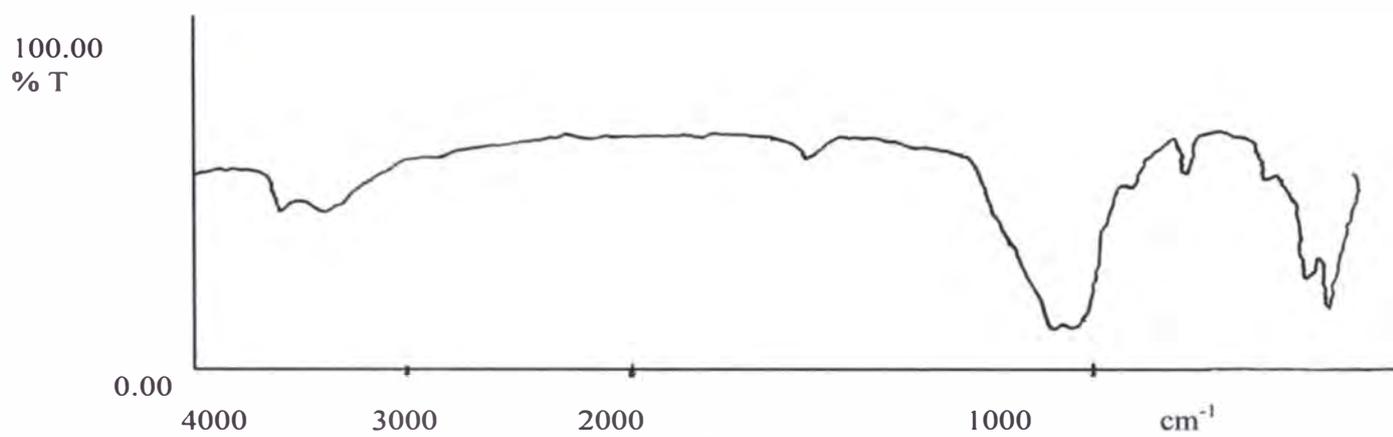


Figura N° VI.3.3.2.4. Espectogramas IR

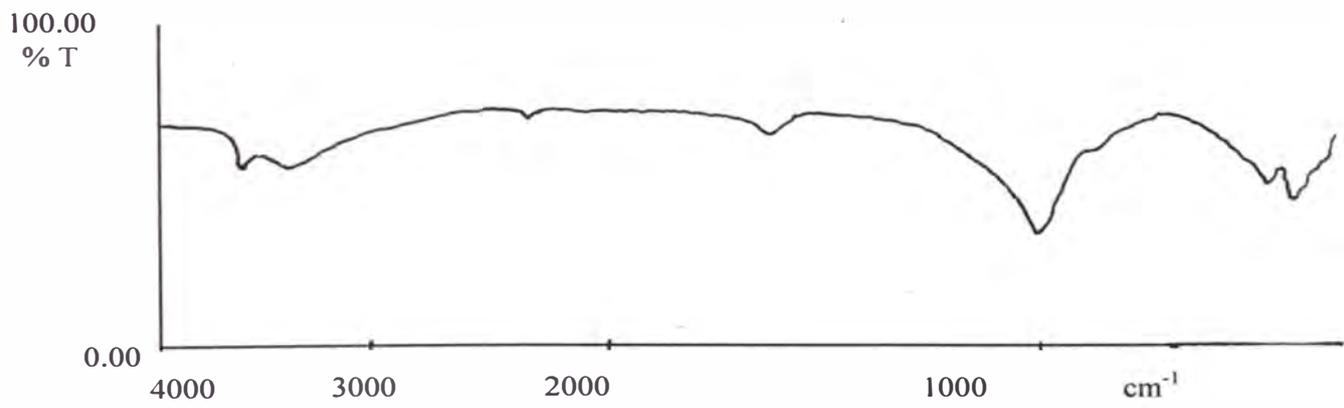
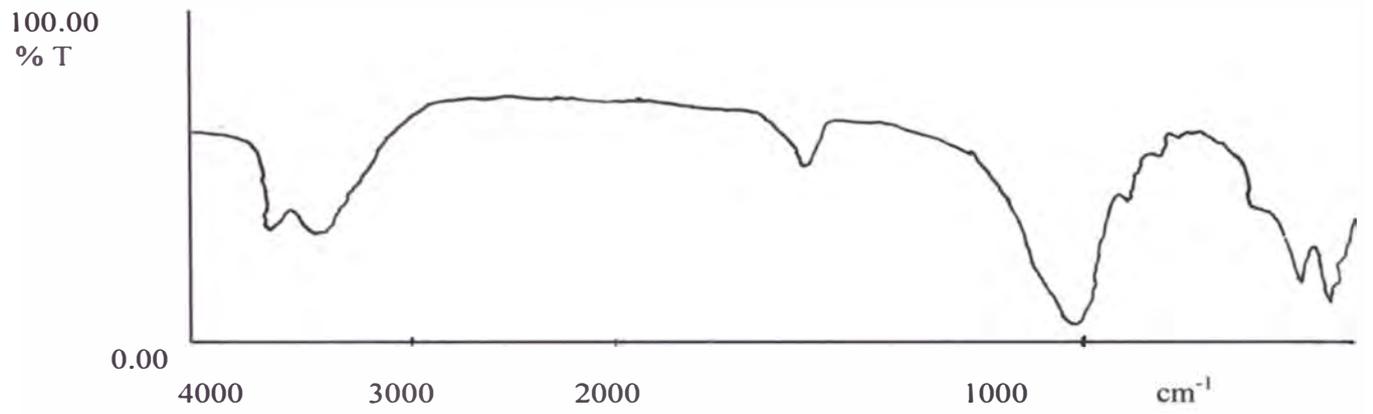


Figura N° VI.3.3.2.3. Espectogramas IR

c) Area Específica

En la Tabla N° VI.3.3.2.1, se observa el efecto de la activación sobre el área específica de la arcilla.

**Tabla N° VI.3.3.2.1. Efecto de la activación
sobre el área específica**

Muestra Bruta	S BET	Muestra Activada	S BET
MontA	49,0	AC1 1/100/1	124,7
MontB	47,2	BC1 1/100/1	101,5

Se puede observar que cuando las muestras son sometidas a las condiciones de temperatura y de concentración de ácido moderado incrementan hasta más del doble de su área específica inicial, lo que con lleva al aumento en su porosidad por la extracción de los OH de la capa octaédrica creando con ello mayor cantidad de poros.

VI.4. Aplicación de la arcilla como adsorbente en la industria de cueros

El desagüe del proceso de curtido presenta en general un agotamiento del curtiembre del orden de 70-80%, lo que imposibilita su descarga directa al alcantarillado. Estudios realizados por Gómez et al (1980) han demostrado que es posible la recirculación directa de este líquido residual previa filtración y ajuste de la concentración a los niveles de operación, obteniéndose un ahorro en el consumo de productos químicos para el curtido del orden de 27%, reducción de 80% en el consumo de agua, del 75% del efluente de esa sección y del orden de 65% de la concentración de cromo trivalente en el efluente (de 3,5 g/l a 1,3 g/l).²⁹

La cantidad de agua empleada en curtiembres es muy importante, se ubica en promedio de 90 m³ por tonelada de piel cruda tratada (con valores extremos de 50 a 150 m³). A lo largo de una jornada completa, los vertidos son muy irregulares, con picos de caudal superiores al doble del caudal promedio diario. Al considerar el tratamiento en la propia curtiembre la solución más aconsejable desde el punto de vista técnico/económico consiste en segregar tres líneas de tratamiento bien diferenciadas:

Aguas ❧ sulfurosas❧ provenientes de procesos de rivera, encalado y pelambre.

- Aguas crómicas provenientes del curtido.
- Aguas residuales generales .

De acuerdo al contenido de la tesis, nos dedicaremos sólo el tratamiento de la línea de las aguas crómicas. Tomando en cuenta los datos proporcionados en la Tabla N°VI.1.3. y los resultados experimentales obtenidos en el presente estudio, se desarrollará el diseño de una planta de tratamiento de estas aguas con contenido de cromo trivalente.

VI.4.1. Evaluación de una planta de tratamiento de aguas residuales crómicas de una curtiembre empleando arcillas activadas

VI.4.1.1. Información Básica

La curtiembre maneja diariamente 3000 kilogramos de pieles y emplea 270 m³ de agua; además, se realiza el curtido de las pieles de manera intermitente 3 veces por semana. El agua empleada en las operaciones de curtido representa el 5% del agua total.

Las aguas residuales de las diversas instalaciones de curtiembre tienen una concentración de cromo trivalente promedio de 2000 ppm; adicionalmente, presentan una temperatura de 20 °C y un pH ácido de 4,0.

VI.4.1.2. Dimensionamiento de los equipos

La planta de tratamiento que se diseñará a continuación tratará los efluentes procedentes del rechazo de la recuperación del cromo trivalente por el método de recirculación directa; debido a esto, el volumen del agua a tratar se reduce a 10 m^3 por semana, con una concentración promedio de cromo del orden de 700 ppm.

Antes de iniciar la adsorción del cromo con las arcillas, el efluente a tratar es recolectado en una cámara de homogeneización, la cual tiene como objetivos la regulación del caudal y de la concentración de cromo.

La cámara de homogeneización está constituida por una reja de debaste de 10 mm de espaciado entre barras, para no permitir el paso de cuerpos que pudieran ocasionar daños a los equipos de bombeo y de mezcla posteriores. El volumen de la cámara está diseñado para recibir los 10 m^3 semanales de agua residual. Esta cámara está provista de un mezclador especial rápido de potencia específica 30 Watts/m^3 . Cuando el tanque llega al nivel máximo el efluente homogeneizado es transportado a través de una bomba centrífuga a la cámara de mezcla.

En la **cámara de mezcla** el efluente se encuentra en contacto íntimo con la arcilla activada (BC11/100/1), gracias a un mezclador lento especial para suspensiones arcillosas, potencia específica 20 Watts/m³, favoreciendo la adsorción del cromo en la arcilla durante 12 horas, tiempo óptimo de operación experimental. La dosificación de arcilla obedece a la relación experimental de 0,05 Ton/ m³ de efluente.

En esta etapa la arcilla activada reduce la concentración de cromo a un nivel promedio de 385ppm.

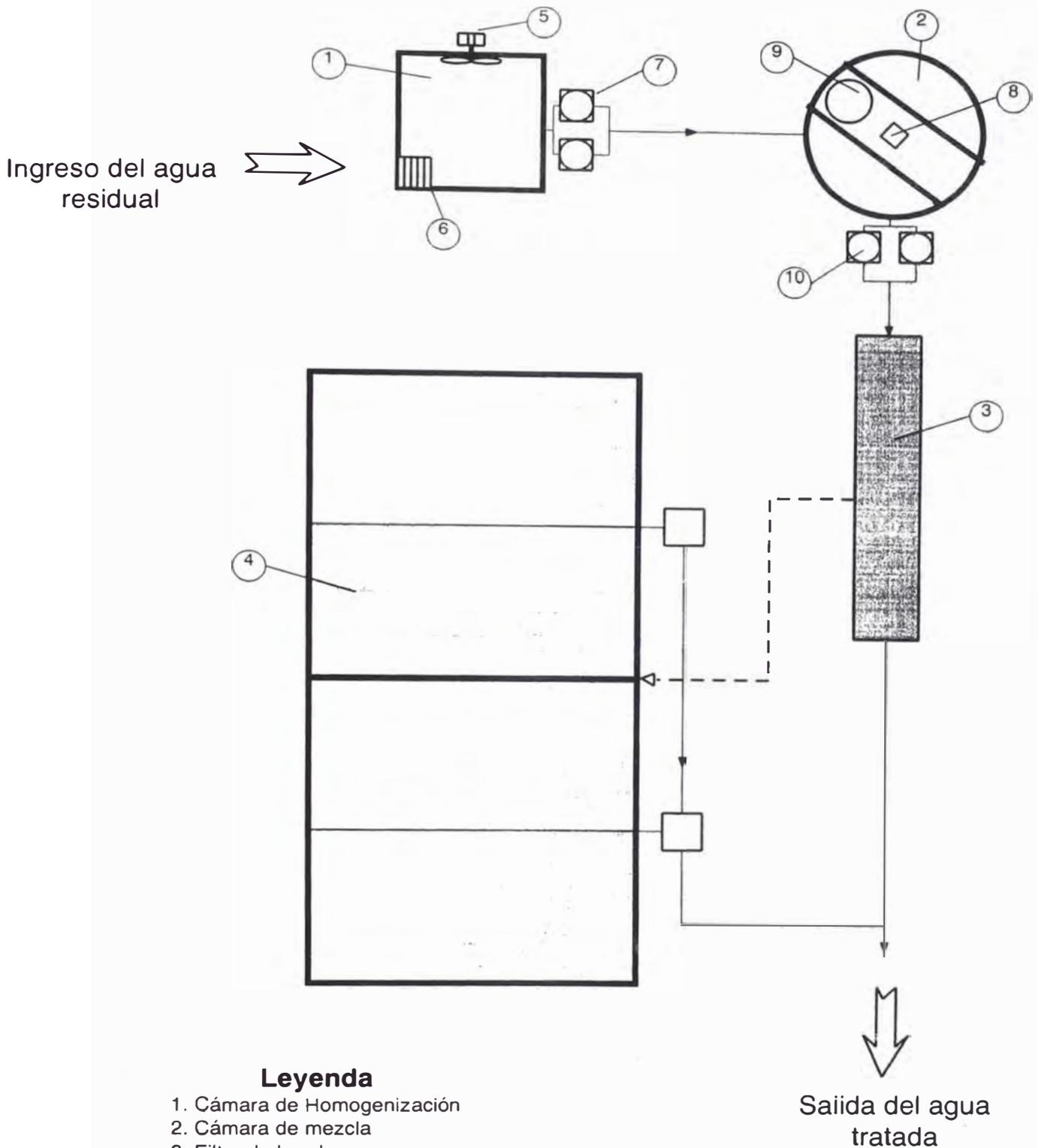
La separación de la arcilla gastada se efectúa por medio de un **filtro de banda**, con un ciclo de operación de 8 horas y un porcentaje de sequedad de torta del 20%, es decir, un volumen final de lodos de 1,14 m³.

La arcilla gastada es conducida hacia los lechos de secado diseñados de acuerdo al volumen de lodo mensual y con una altura de 20 cm, para favorecer el secado se coloca una cama de grava en el fondo de 20 cm y una capa de arena gruesa de 10 cm de altura.

El efluente tratado es finalmente conducido hacia la línea de desagüe donde se mezcla con los desagües de otros procesos.

Los resultados obtenidos por este tratamiento conducen a una concentración del cromo en el efluente final de 5,00 ppm. que al descargarse en una fuente receptora, como un canal receptor, caudal promedio 40 m³/h y caudal mínimo 35 m³/h, reducirá su concentración por debajo del límite permisible.

El sistema propuesto se muestra en la figura No VI.4.1.2.1., posteriormente se muestran los cuadros obtenidos en EXCEL para el presente dimensionamiento.



Leyenda

- 1. Cámara de Homogenización
- 2. Cámara de mezcla
- 3. Filtro de banda
- 4. Lechos de secado
- 5. Mezclador rápido
- 6. Rejilla de 10 mm
- 7. Bomba centrífuga
- 8. Mezclador lento
- 9. Depósito de arcilla
- 10. Bomba de sólidos

VI.4.1. Planta de Tratamiento de Aguas Residuales con contenido de cromo III

Hoja de Cálculo de la Planta de Tratamiento

1. INFORMACION BASICA

Pieles tratadas por día:	3,0 Ton
Ciclos de curtido por sem:	3,0
Area disponible:	200,0 m ²
Cromo III en el efluente:	2000,0 ppm
Temperatura:	20,0 °C
pH:	4,0

2. DATOS DE DISEÑO

Consumo de agua total por semana:	810,00 m ³
Consumo en el curtido po semana:	40,50 m ³
Volumen de agua a tratar:	10,0 m ³
Concentración de Cromo III a tratar:	700,00 ppm
Caudal promedio de ingreso:	0,14 m ³ /h

3. DESARROLLO DE LA PLANTA

3.1. CAMARA DE HOMOGENIZACION

Volumen util:	10,00 m ³
altura de agua:	2,10 m
Area :	4,76 m ²
Longitud:	2,20 m
Pot. de agitador:	0,30 KW
Tiempo de vaciado:	3,00 h
Bomba centrifuga:	2,00 HP
H.T.D. :	10,00 m.c.a.

3.2. CAMARA DE MEZCLA

Peso de arcilla:	0,50 Ton
Volumen de arcilla:	0,23 m ³
Volumen util:	10,20 m ³
Altura de agua:	1,80 m
Area:	5,67 m ²
Diametro:	2,70 m
Pot. del mezclador:	1,94 KW
Tiempo de vaciado:	8,00 h
Bomba tornillo helicoidal:	1,00 HP
H.T.D. :	15,00 m.c.a.

3.3. FILTRO DE BANDA

Caudal:	1,28 m ³ /h
% Conc. lodo:	5,00 %
Caudal másico:	62,50 KgMES/h
%sequedad de la torta:	20,00 %
Volumen final de Lodos :	1,14 m ³
Ciclo de operación:	8,00 h
Tamaño de malla:	0,60 mm
Anchura de banda:	1,00 m
Longitud del filtro:	4,50 m
Potencia de accionamiento:	0,75 HP

3.4. LECHOS DE SECADO

Volumen de lodo mensual:	4,55 m ³
Altura del lodo:	0,20 m
Area expuesta:	25,00 m ²
Longitud del lecho:	5,00 m
Altura de grava:	0,20 m
Altura de arena:	0,10 m

VI. Empleo de Bentonitas para la Adsorción del Cromo

4. RESULTADOS DEL TRATAMIENTO

Cromo trivalente:	5.00 ppm
Qplanta :	11.00 m3/h
Q canal colector :	48.00 m3/h
Conc. Cromo en el canal:	1.00 ppm

Conc Cromo:	1.75 ppm	< 2ppm
-------------	----------	--------

VII. EVALUACIÓN ECONÓMICA

VII. EVALUACIÓN ECONÓMICA

VII.1. Análisis de las importaciones y exportaciones de la materia prima

En la Figura N°VII.1.1. se muestran las importaciones y exportaciones de las arcillas bentonitas en el Perú, en ella se puede apreciar que cada año aumenta el consumo de las arcillas bentonitas en la industria. Sólo en el primer semestre del año 1996, la cantidad de arcilla bentonita importada con tratamiento para la industria alcanzó el 78%, mientras que el 22% restante fue designado a la bentonita importada sin tratamiento alguno.

En general, el 83% de la cantidad de bentonita importada procedió de los Estados Unidos, y los siguientes países importadores en orden decreciente fueron Mexico, Argentina, Reino Unido, Chile y Canada.

El destino de la bentonita importada en el país se muestra en la Figura N°VII.1.2., donde se aprecia que las industria minera y petrolera consumen aproximadamente la mitad de la importación.

Los costos de las arcillas bentonitas de los países importadores comparados con el nuestro se muestran en la Tabla N°VII.1.1.

Tabla N°VII.1.1. Costo promedio CIF

Callao de las bentonitas.

País	Costo promedio (\$/Kg)
Argentina	0,1 - 0,2
Canadá	4,0 - 6,0
EE.UU.	0,2 - 0,3
México	0,2 - 0,3
Perú	0,1 - 0,2

Fuente: Aduanas hasta Junio 1996

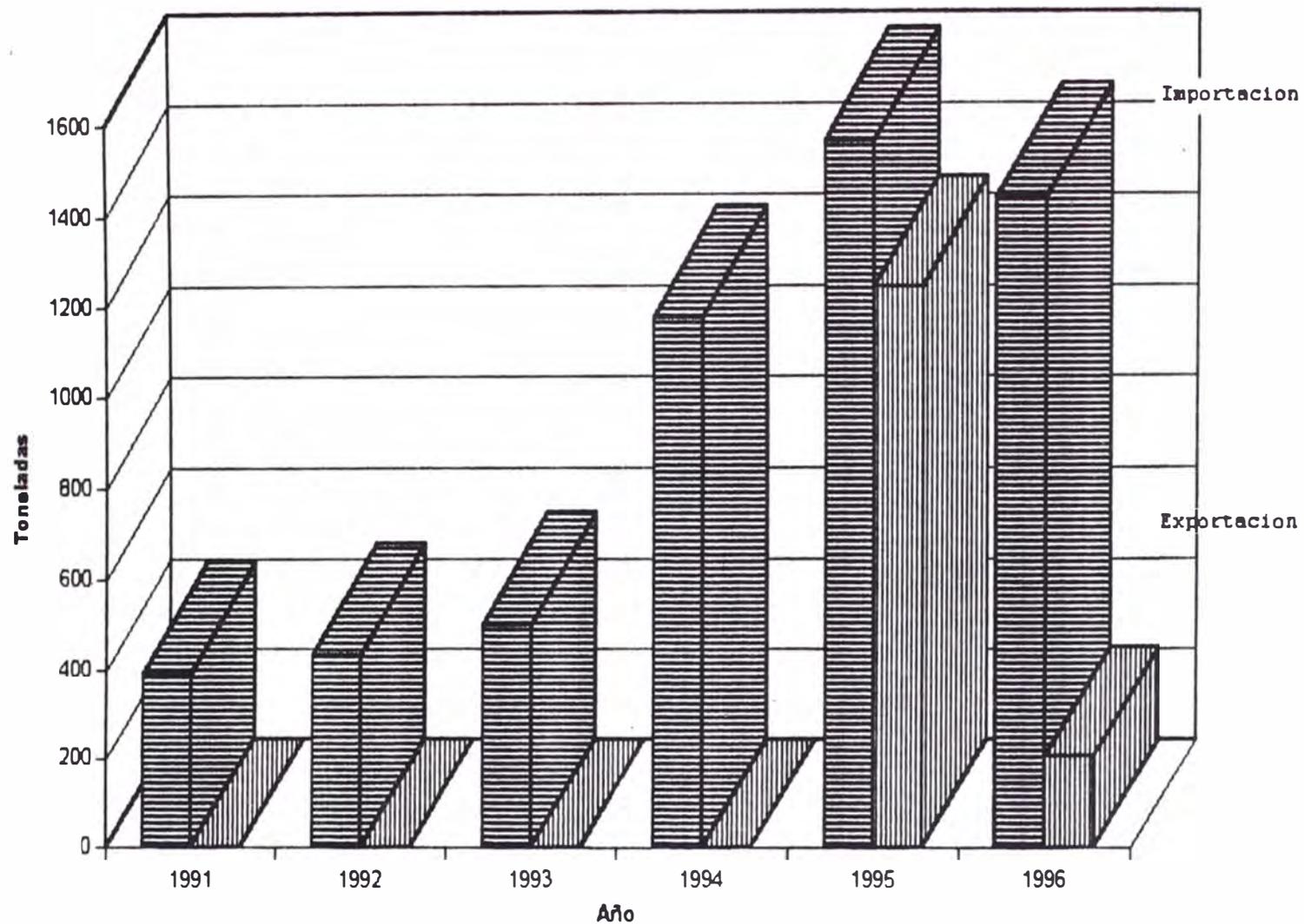


Figura N° VII.1.1. Importaciones y Exportaciones de las arcillas en el Perú

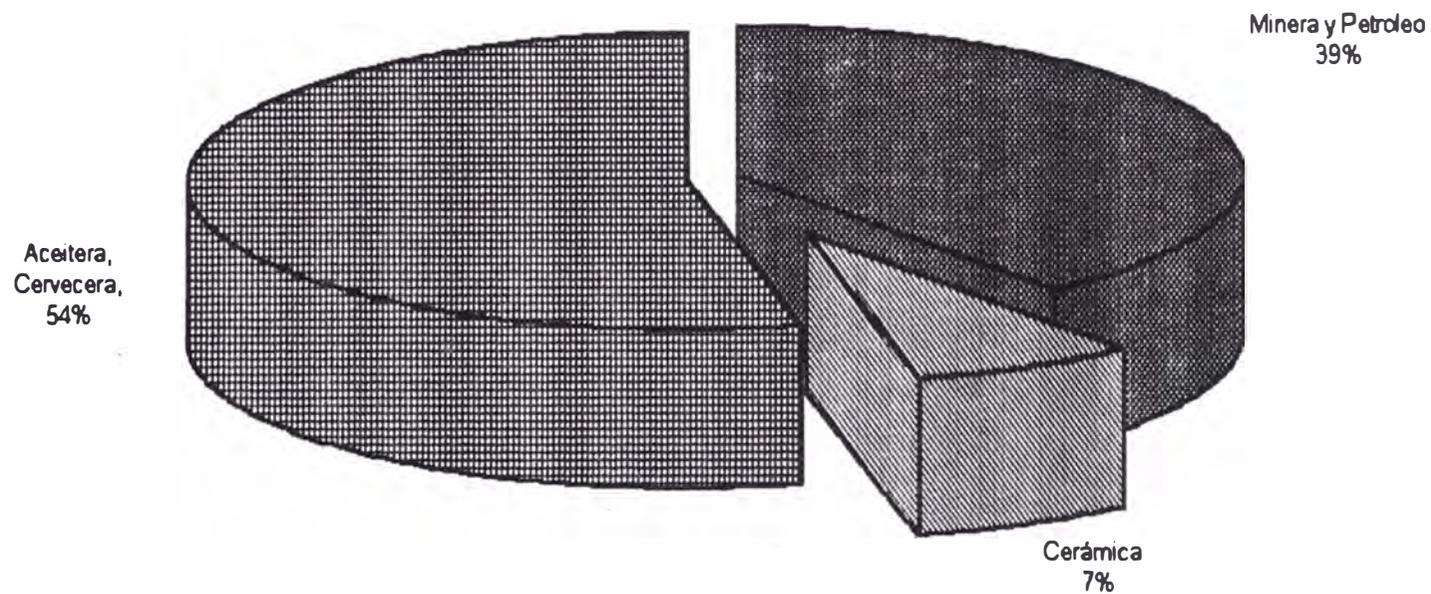


Figura N° VII.1.2. Destino de la Bentonita importada en el Perú

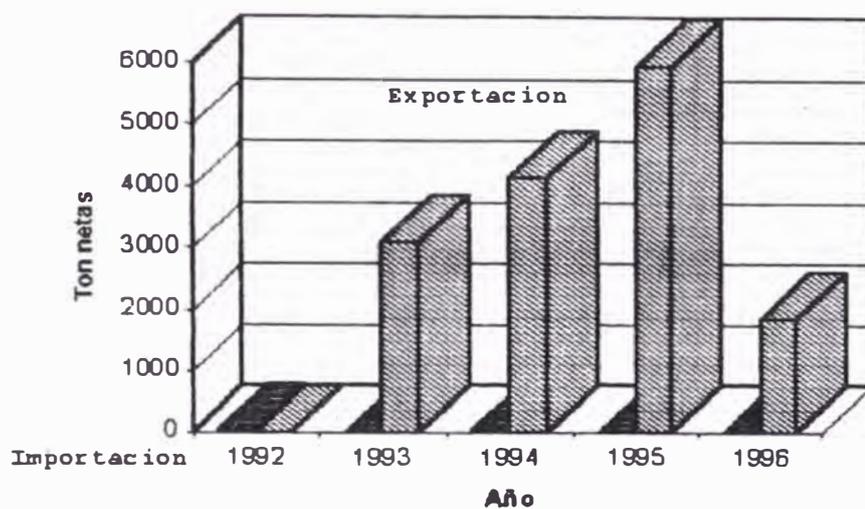
En la Figura N°VII.1.3. se muestran las importaciones y exportaciones de los ácidos sulfúrico y clorhídrico en el Perú, en ambos se nota que las exportaciones de estos ácidos superan ampliamente a las importaciones.

Los costos CIF de estos ácidos se muestran en la Tabla N°VII.1.2.

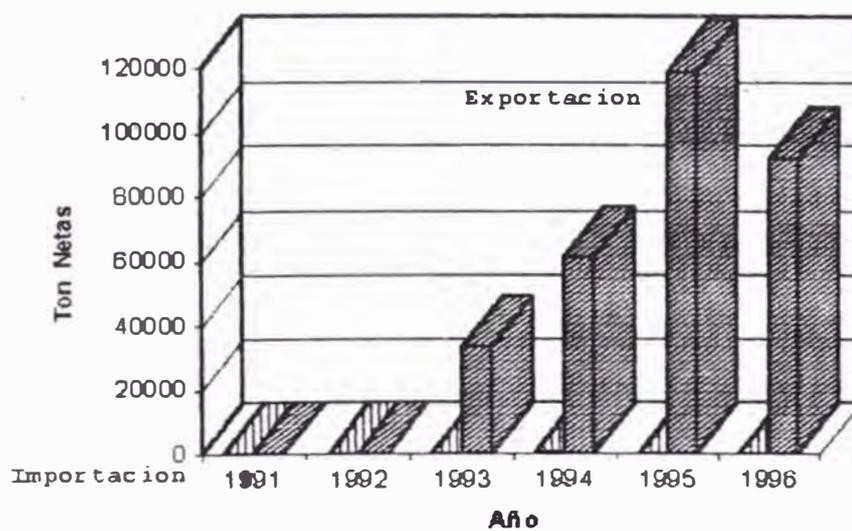
Tabla N°VII.1.2. Costo promedio CIF Callao para los ácidos clorhídrico y sulfúrico en el Perú.

Tipo de ácido	Costo promedio (\$/Kg)
HCl grado técnico	0,18
HCl a 33%	0,15
H ₂ SO ₄ grado técnico	0,04
H ₂ SO ₄ oleum	0,02

Fuente: Aduanas hasta Junio de 1996



Acido Clorhídrico



Acido Sulfúrico

Figura N° VII.1.3. Importaciones y Exportaciones de los Acidos en el Perú

VII.2. Costo estimado de la arcilla activada

En base a los trabajos realizados en el laboratorio, no es factible a partir de estos resultados escalar costos a nivel industrial, pero en este capítulo se tratarán de efectuar tendencias comparativas teniendo como referencia productos similares que se encuentran en el mercado.

Dado que la presente tesis abarca el panorama de la adsorción del cromo en la arcilla, y no la activación de la misma (muy conocida en numerosos trabajos), se podría estimar un costo aproximado de la arcilla activada a nivel industrial, teniendo presente los datos de la Tabla N°VII.2.1. de la manera siguiente:

Tabla N° VII.2.1. Costos estimados industriales

ITEM	UNIDAD	COSTO \$/UNIDAD
Bentonita molida y tamizada	Kg.	0,06
Arcilla activada con H ₂ SO ₄	Kg.	0,30
Agua Industrial	m ³	0,09
Agua Desmineralizada	m ³	0,64
Ácido Clorhídrico	Kg.	0,15

Fuente: Revista Industria Peruana. SIN,
Degremont Perú S.A., Arcillas Activadas Andinas

VII.2.1. Costo de Manufactura de la arcilla

Costo de la Materia Prima

a. Bentonita

$$0,06 \text{ \$/Kg} \times 1,2 \text{ Kg/Kg AA} = 0,072 \text{ \$/Kg AA}$$

b. Ácido Clorhídrico

$$0,15\text{\$/Kg} \times 0,5\text{Kg/Kg.a} \times 1,2 \text{ Kg/Kg AA} = 0,09 \text{ Kg/Kg AA}$$

c. Agua Desmineralizada

$$0,64\$/m^3 \times 0,005m^3/kg.a \times 1,2Kg/KgAA = 0,004 Kg/Kg AA$$

$$\text{Costo Total Materia Prima} = 0,17 \$/Kg AA$$

Los costos de los servicios industriales tales como vapor de agua, agua de refrigeración y la operación de secado por atomización, así como también los costos de mano de obra son los mismos que los que se manejan en plantas que producen arcillas activadas y por consiguiente pueden extraerse de la tabla ya que representan el 40% del costo total de la arcilla. A este costo debe adicionarse un 20% del costo total de la arcilla que estamos estimando que representa el incremento por el empleo de equipos de acero al carbono protegidos con resinas que soportan la acción del ácido; así tenemos que:

$$\text{Costo Total (CT)} = 0,17 + 0,4*0,30 + 0,2 CT$$

$$\text{Costo Total (CT)} = 0,36 \$/Kg AA$$

El Precio de Venta de la arcilla considerando un margen neto de 10,7% de utilidad:

Precio de Venta = 10 \$/ bolsa de 25Kg
--

VII.3. Estudio económico estimado de una planta de tratamiento de aguas residuales para una curtiembre

En el presente capítulo se realizará la evaluación económica de la planta de tratamiento de aguas residuales propuesta en el capítulo VI.4 con el propósito de conocer su rentabilidad.

Para iniciar el estudio, se calcula la inversión de proyecto en base a los costos de equipamiento, obra civil, montaje y puesta en marcha. Los costos de equipamiento provienen de cotizaciones realizadas a diversos proveedores en el mercado. Los costos de obra civil se han calculado utilizando la tabla N°VII.3.1 y mediante un metrado de la planta.

Posteriormente, se determina el costo de operación de la planta considerando costos de adsorbente, energía eléctrica, mantenimiento, mano de obra responsable de su funcionamiento y el manejo final de los sólidos

producidos.

Con los elementos mencionados se determina el flujo de caja proyectado para la planta de aguas residuales, tomando en cuenta lo siguiente:

1. Tasa de Descuento Anual del 10%.
2. Horizonte de Planeamiento de 10 años.
3. Depreciación lineal, con un valor de rescate del 8% de la inversión en el año 0.
4. Incremento anual del 5% sobre los costos de operación de la planta.
5. Ahorro de dinero por multa sobre el medio ambiente que asciende a 100 Unidades Impositivas Tributarias anuales (1 UIT = S/. 2600). Cabe mencionar que en la actualidad el tope máximo de esta multa es de 200 UIT, pero en el futuro las autoridades competentes podrán llevar a cabo sanciones mayores como el cierre temporal de los desagües y posteriormente el cierre definitivo de la planta si no se toman las medidas de protección al medio ambiente.

A continuación se muestran los resultados obtenidos calculados en EXCEL.

Tabla N° VII.3.1. Costos Unitarios de Construcción Civil

Descripción	Unidad	Precio (US\$ 98))
<i>Trabajos preliminares</i>	m2	3,77
<i>Excavación para zapata hasta 1m de profundidad</i>	m2	18,59
<i>Eliminación manual de mat. excedente hasta 30m</i>	m2	10,68
<i>Nivelación manual interior apisonado</i>	m2	4,12
Zapatas		
Concreto 210 Kg/cm2	m3	226,37
Encofrado y desencofrado	m2	24,27
Acero	Kg	2,83
Muros tabiques y placas		
Concreto 210 Kg/cm2	m3	308,08
Encofrado y desencofrado	m2	41,99
Acero	Kg	2,74
Tanques cilindricos		
Concreto 210 Kg/cm2	m3	331,98
Encofrado, desencofrado y enlucido	m2	46,07
Acero	Kg	2,15
Lozas Macizas de 15 cm		
Concreto 210 Kg/cm2	m2	41,12
Encofrado y desencofrado	m2	34,86
Acero	Kg	3,22

Expresados en dolares, al 31/03/98. T.C. promedio US\$ 1.00 = S/. 2.82

Los costos unitarios que se presentan son de caracter referencial y su valor depende de numerosos factores entre los cuales se pueden citar: lugar de ejecucion de la obra, topografia del terreno, naturaleza geologica del suelo, etc.

Tomado de la Revista " 1/2 de Construcción " , edición Abril

COSTO DE INVERSION CIVIL

DOS (2) LECHOS DE SECADO	US\$ 98	Totales
Trabajos preliminares:	207,35	
Excavación para zapata:	1022,45	
Eliminación de material:	587,40	
Apisonado:	226,60	
Zapatas:	4551,06	
Muros y placas:	5738,07	12332,93

CAMARA DE HOMOGENIZACION

Trabajos preliminares:	19,75	
Excavación para zapata:	97,38	
Eliminación de material:	55,94	
Apisonado:	21,58	
Zapatas:	506,11	
Muros y placas:	2422,37	3123,12

CAMARA DE MEZCLA

Trabajos preliminares:	23,50	
Excavación para zapata:	115,88	
Eliminación de material:	66,57	
Apisonado:	25,68	
Zapatas:	582,37	
Tanque cilindrico:	2394,75	
Viga de apoyo de equipos:	34,27	3243,02

LOZAS DE APOYO DEL DESHIDRATADOR

Trabajos preliminares:	26,13	
Excavación y eliminación de	202,84	
Apisonado:	28,55	
Loza de apoyo (h=0,15m)	335,94	593,46

TOTAL OBRA CIVIL	19292,53
-------------------------	-----------------

COSTO DEL EQUIPAMIENTO**US\$ 98****TABLERO DE CONTROL GENERAL**

Tablero mas accesorios electricos 2000,00

CAMARA DE HOMOGENIZACION

Rejas de Debaste	200,00	
Agitador	5320,00	
Bomba centrifuga	1500,00	
Tuberias y accesorios	500,00	7520,00

CAMARA DE MEZCLA

Mezclador	4303,60	
Bomba	1500,00	
Tuberias y accesorios	500,00	6303,60

DESHIDRATADOR

Filtro de Banda	30800,00	
Accesorios	2000,00	32800,00

TOTAL EQUIPAMIENTO		48623,60
---------------------------	--	-----------------

COSTO DEL MONTAJE

Cargo	No dias	Tasa(US\$/día)	US\$ 98
Ingeniero	40,00	35,00	1400,00
Maestro	50,00	25,00	1250,00
Oficial	60,00	18,00	1080,00
Obrero	60,00	12,00	720,00

TOTAL MONTAJE	4450,00
----------------------	----------------

COSTO DE LA PUESTA EN MARCHA

Cargo	No dias	Tasa(US\$/día)	US\$ 98
Ingeniero	5,00	35,00	175,00
Maestro	12,00	25,00	300,00
Oficial	15,00	18,00	270,00
Obrero	15,00	12,00	180,00

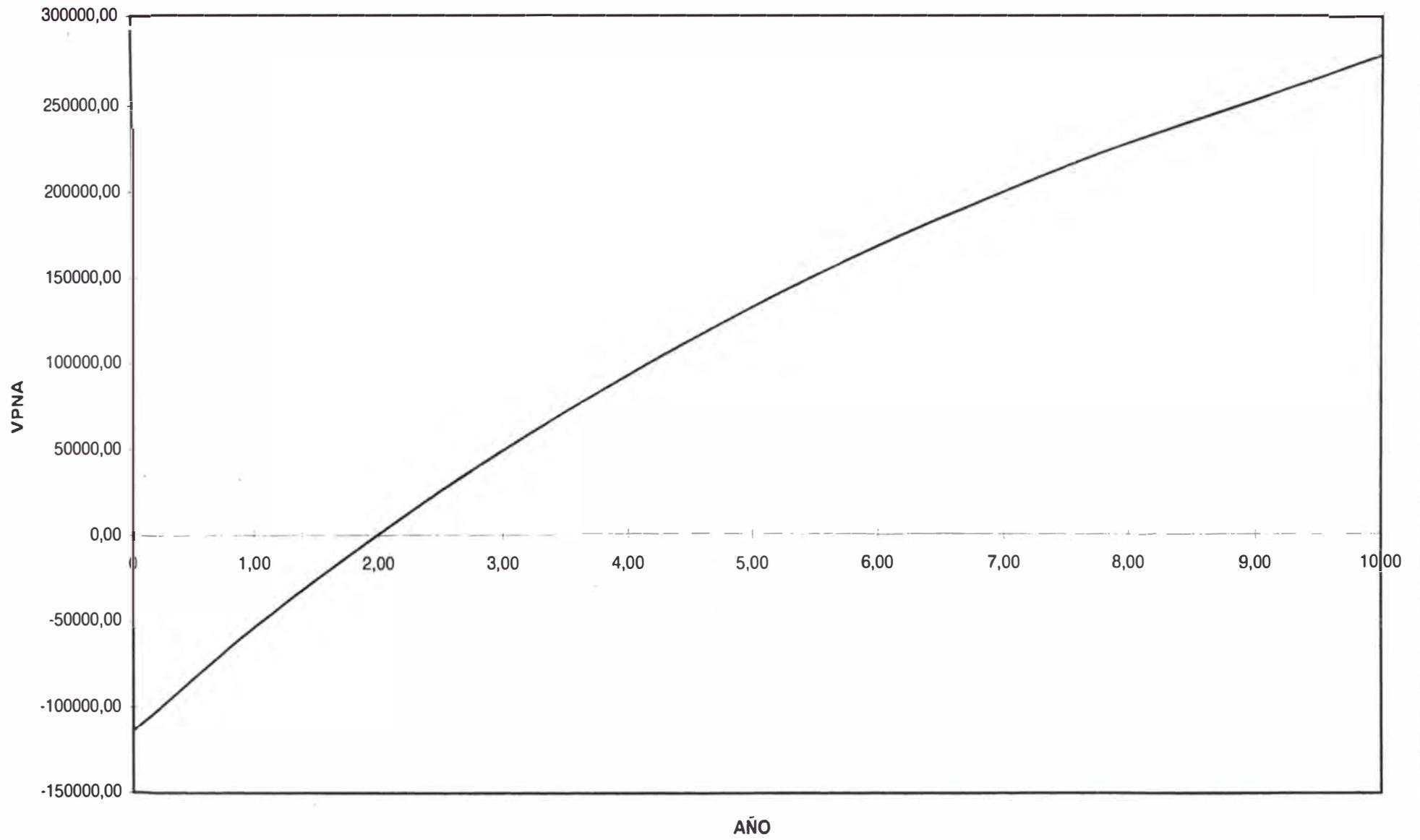
TOTAL PUESTA EN MARCHA	925,00
-------------------------------	---------------

FICHA RESUMEN

	US\$ 98
Gastos Comerciales	-
Gastos Financieros	1000,00
Ingenieria	1000,00
Gestión de Contrato	2000,00
Gestión de Compras	2500,00
Equipamento	48623,60
Obra Civil	19292,53
Montaje y Puesta en Marcha	5375,00
Imprevistos 10%	7979,11
Costo de la planta	87770,24

INVERSION	US\$	114101 más I.G.V
------------------	-------------	-------------------------

PERIODO DE RECUPERO



De acuerdo a los resultados mostrados en la Tabla N° VII.3.2. el proyecto es rentable.

$$VPN = \$250470 > 0 \text{ y } TIR = 56 \% > TD$$

Además, el tiempo de recupero de la inversión es de 2 años.

Mediante un análisis de sencibilidad cuando las multas son menores a 46 UIT manteniendo las otras variables, el proyecto pierde su rentabilidad según se muestra en la tabla N°VII.3.3; de igual modo no es rentable el proyecto cuando la inversión sobrepasa los \$ 415 900 (Tabla N°VII.3.4).

VIII. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

VIII.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

VIII.1. CONCLUSIONES

- 1.- En la presente tesis se seleccionó arcillas bentonitas porque presentan un buen grado de hidratación y una estructura laminar intermitente dentro de la cual existen cationes de cambio, capaces de ser sustituidos isomórficamente, propiedades que permiten modificar su área específica y considerarla como fuente de estudio en la adsorción de metales pesados, en nuestro caso particular del *Cromo*.
2. - Se seleccionó entre los metales pesados al cromo por ser en su estado máximo de oxidación (cromo hexavalente), tóxico a bacterias, plantas y animales; además, de migrar a distancias

considerables de su fuente y de resultar cómoda su detección empleando el método espectrométrico de la difenilcarbocida.

- 3.- El pretratamiento termo-ácido aplicado a las arcillas, afecta el grado de adsorción del cromo, en sus distintos estados de oxidación. Entre los rangos de temperatura de activación estudiados (80 y 100 °C), la mayor temperatura favoreció la adsorción del metal sobre la superficie de la arcilla, debido a que a esta temperatura ocurre una mayor formación de poros en la capa octaédrica de la arcilla.
- 4.- El efecto de la concentración del ácido en la arcilla activada favorece a la adsorción del cromo cuando se tratan las arcillas con concentraciones de ácido moderadas (1 N), a concentraciones muy altas ocurre un desmoronamiento de la estructura porosa de la arcilla en la capa octaédrica.
- 5.- La adsorción de cromo hexavalente es afectada por el pH siendo favorecida ésta en el rango de 2,5 a 3,5 siguiendo una isoterma de adsorción

que cumple con el modelo matemático planteado por Freundlich. La especie predominante en la adsorción es el ion bicromato HCrO_4^- .

- 6.- La adsorción de cromo trivalente procedente del efluente industrial, también es favorecida en el rango de pH anteriormente mencionado, pero no sigue con ninguno de los dos modelos matemáticos que generalmente ocurren en una adsorción (Freundlich y Langmuir); esto se debe a que existen aparentemente reacciones de competencia entre el cromo y las sustancias orgánicas contenidas en el efluente.
- 7.- A temperaturas de adsorción bajas, la capacidad de adsorción aumenta, debido a que las arcillas activadas en estudio presentan entalpías de adsorción de naturaleza exotérmica.
- 8.- El incremento en la relación arcilla/efluente reduce la concentración de cromo, pero disminuye la capacidad de adsorción; esto se debe a que el proceso estaría siendo afectado por efectos difusionales que imposibilitan el ingreso de cromo a los centros de adsorción de la arcilla.

- 9.- El tiempo de contacto de adsorción de cromo III sobre la arcilla activada BC11/100/1 es de 12 horas.
- 10.- Las arcillas activadas BC1 1/100/1 y AC1 1/100/1, mostraron en promedio las mejores características de adsorción (45% por debajo de 800 ppm), observándose que la primera presenta una capacidad de adsorción alta a concentraciones de cromo elevadas y una capacidad de adsorción moderada a concentraciones de cromo bajas; para la segunda arcilla la adsorción es de comportamiento inverso a la anterior.
- 11.- La planta de tratamiento de remoción de cromo trivalente propuesta en nuestro estudio es rentable (VPN = MUS\$250. y TIR = 56%) y la inversión es recuperada en 2 años.
- 12.- Mediante un análisis de sensibilidad se estable que en nuestro proyecto multas inferiores de 46 UIT e inversiones mayores de MUS\$ 416 hacen que el proyecto no sea rentable.

VIII.2. RECOMENDACIONES

Los resultados obtenidos nos permiten establecer las siguientes recomendaciones:

- 1.- Siendo cada vez más importante el control medio ambiental, se recomienda continuar con el estudio de este tipo de arcillas para la adsorción de otros metales pesados tóxicos, tales como el plomo, mercurio, cadmio y bario.
- 2.- Quedan pendientes estudios orientados a la regeneración de la arcilla activada gastada y recuperación del cromo mediante desorción.
- 3.- Es posible el empleo de las arcillas en la industria de curtiembres, luego de utilizar un proceso de minimización por recirculación directa del efluente, logrando un ahorro en el consumo de productos químicos y reducción del consumo de agua.

IX. ANEXOS

IX.1. GENERALIDADES DE LAS ARCILLAS

Las arcillas son productos secundarios de la corteza terrestre, originados por efecto del intemperismo (descomposición y alteración) de minerales primarios tales como ferromagnesianos, feldespatos y micas; los cuales a través de subsecuentes etapas de meteorización forman la mayoría de arcillas minerales estables, como caolín, talco, mica. Variaciones de temperatura e hidrataciones en la corteza terrestre pueden originar transformaciones hidrotérmicas que hacen perder la estructura cristalográfica de las arcillas estables, resultando un mineral formado de láminas de sílica y alumina conocido como montmorillonita¹⁰.

Los minerales arcillosos se ubican dentro de la clasificación de los silicatos en el grupo de los filosilicatos. Estos se caracterizan porque en la unidad fundamental del mineral cada tetraedro de sílice comparte tres de sus oxígenos con tetraedros adyacentes, lo que hace que la estructura se extienda en dos direcciones y constituya una hoja de tetraedros¹²

La clasificación de los materiales arcillosos resulta difícil por las infinitas formas que toma; sin embargo, basándose en la similitud del comportamiento plástico y de la estructura química, se puede ensayar la clasificación descrita en la Tabla N°IX.1.1. Esta clasificación refleja la similitud en la estructura reticular. Considerando la coordinación tetraédrica del silicio y octaédrica del aluminio, se tendrá que las diferencias en el comportamiento plástico y térmico de las arcillas tienen su origen en la posición de los tetraedros y octaedros y en la forma en que éstos se encuentran unidos¹⁶.

Por otro lado, la unidad estructural de los filosilicatos contiene tres posiciones octaédricas; dependiendo de si todas estas posiciones están ocupadas o no, se ha clasificado a las esmectitas como:

Trioctaédricas, si están ocupadas las tres posiciones por cationes M^{2+} (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+}).

- Dioctaédricas, si sólo se ocupan dos por M^{3+} (Al^{3+} , Fe^{3+}).

TABLA N°IX.1.1. Clasificación de los materiales arcillosos

Caolin	Nacrita	
	Diquita	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	Caolinita	
	Anauxita	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	Metahaloisita	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	Haloisita	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	Alofarrita	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Esmectita	Pirofilita	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	Montmorillonita	$(\text{Mg}, \text{Ca})\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
	Nontronita	$(\text{Al}, \text{Fe})\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
	Beidellita	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
	Saponita	$2\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Mica	Mica Arcillosa	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Una estructura formada por una lámina de tetraedros unida a otra de octaedros, forman una capa 1:1, caracterizada porque el plano no compartido de aniones en la capa octaédrica está constituido

totalmente por grupos OH. Una capa 2:1, está formada por una capa de alúmina octaédrica entre dos de sílice tetraédrica; ambas con los vértices dirigidos hacia la capa octaédrica¹⁷. Particularmente, la montmorillonita tiene una configuración dioctaédrica y estructuralmente es un silicato laminar del tipo 2:1.

Las arcillas varían ampliamente con su composición química y van desde las caolinitas relativamente puras hasta las que contienen un alto porcentaje de impurezas¹⁰. Las posibles variaciones de composición química de un mineral dado, han sido resumidas por Engelhard¹⁸, en la Tabla N°IX.1.2.

Las arcillas también tienen cierto número de otros constituyentes llamados minerales no arcillosos o no plásticos. El principal es el cuarzo, el cual junto con el feldespato y la mica, representan los restos inalterados de la roca madre¹⁰.

Compuestos de hierro (óxidos) están frecuentemente presentes y constituyen los principales agentes colorantes de las arcillas. Se encuentran además la calcita, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; el rutilo, TiO_2 ; los óxidos de Magnesio, etc¹⁰.

TABLA N°IX.1.2. Composición química de algunos minerales

%	Caolinita	Halloysita	Montmorillonita	Beidellita	Nontrita	Illita
SiO ₂	43,6-54,7	40,0-45,8	47,9-51,2	45,3-47,3	31,1-47,6	50,1-51,7
Al ₂ O ₃	30,0-40,2	33,8-39,2	20,0-27,1	12,2-27,8	0,4-22,7	21,7-32,8
Fe ₂ O ₃	0,3-2,0	0-0,4	0,2-1,4	0,8-18,5	15,2-40,8	0-6,2
MgO	0-1,0	0,3	2,1-6,6	0,2-3,0	0,1-4,0	2,0-4,5
CaO	0,003-1,5	0,1-0,8	1,0-3,7	0,5-2,8	0,6-4,5	0-0,6
K ₂ O	0-1,5	0,3	0,2-0,6	0,1	0,1-0,4	6,1-6,9
Na ₂ O	0-1,2	0,1-0,2	0,3-0,8	0,1-1,0	0-0,2	0,1-0,5
TiO ₂	0-1,4	-	-	0,8	0-0,1	0,5
H ₂ O	11,0-14,3	13,4-23,7	17,1-23,7	17,3-22,6	5,1-13,0	6,4-7,0

IX.2. PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS

Independientemente del proceso en que se utilice la arcilla, existen ciertas propiedades importantes para prever el comportamiento del material arcilloso, entre ellas tenemos:

a). Tixotropía

Propiedad de un gel de licuarse bajo una acción mecánica y resolificarse cuando se detiene la agitación. La tixotropía forma un gel bastante consistente, que por agitación se fluidifica transitoriamente¹⁰.

b). Plasticidad

Definida como la capacidad de un material para ser deformado continua y permanentemente en cualquier dirección sin ruptura y bajo un esfuerzo, que excede su límite plástico. Cuanto mayor es la superficie específica, mayor será la plasticidad del material, pudiéndose asumirse que 50 m²/g es el límite entre arcillas plásticas y no plásticas^{10,16}

c). Dilatación o Hinchamiento

La causa básica de la dilatación reside en la atracción y adsorción de agua y otras moléculas

polares en la arcilla, capaces de ingresar entre las interláminas, provocando así una expansión en la dirección c .

La dimensión en el eje c de la montmorillonita no es una cantidad fija, pero varía desde 9,6 Å, cuando entre las interláminas no se encuentran moléculas polares, hasta una completa separación de las láminas individuales en algunos casos (delaminación)^{21,22}.

d). Floculación - Defloculación

Las pequeñísimas partículas de minerales en las arcillas exhiben propiedades coloidales, derivadas de la naturaleza cargada de sus superficies. La dispersión de los cationes en la envoltura de agua que rodea a las partículas de arcilla, depende de su tamaño, carga y agua de hidratación.

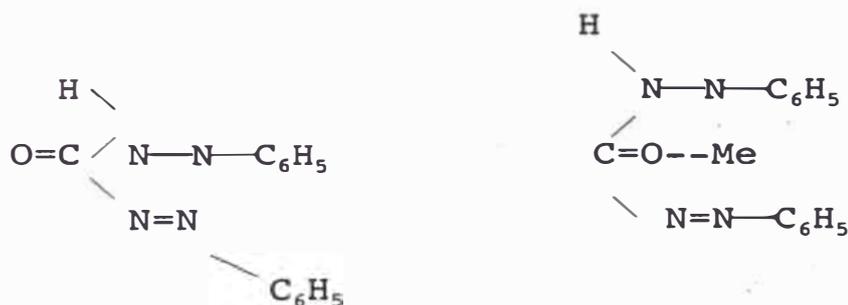
Si dos partículas en una suspensión de arcilla se aproximan una a otra, se repelerán a no ser que puedan llegar a aproximarse suficientemente para que predomine la fuerza de atracción.

Si los cationes son grandes, por ejemplo K^+ y Na^+ , se produce la repulsión y puede lograrse una suspensión estable (defloculación). Si los iones componentes son pequeños y/o altamente cargados se produce una aglomeración (floculación)^{10,18,22}.

IX.3. TÉCNICAS ESPECTOMÉTRICAS EMPLEADAS PARA LA DETERMINACION DEL CROMO

IX.3.1. Determinación del cromo hexavalente

En solución ligeramente ácida, el cromo hexavalente reacciona con la difenilcarbocida para dar una coloración rojo-violeta susceptible de una determinación colorimétrica.



El procedimiento consiste en introducir 50 ml del agua a analizar y 2,5 ml de la solución ácida de difenilcarbocida en un matraz aforado provisto de tampón esmerilado dejándolo reposar 10 minutos. Se prepara un testigo en las mismas condiciones con 50 ml de agua bidestilada.

Se efectúan las lecturas en el espectómetro a una longitud de onda de 540 nm teniendo en cuenta el valor leído para el testigo, se obtienen los resultados a partir de la curva de calibración.

IX.3.2 Determinación del cromo total

El cromo trivalente se oxida con una solución de permanganato de potasio y se determina colorimétricamente en forma hexavalente. Este método es recomendable para aguas que contengan compuestos orgánicos.

El procedimiento consiste en introducir en un erlenmeyer 25 ml de agua a analizar con 5 ml de solución de ácido sulfúrico 1/2 y 1 ml de solución de sulfito sódico. Se agita, se deja en reposo por 10 minutos y luego se calienta en un baño de arena dejando que se desprendan vapores durante 5 minutos obturando el erlenmeyer con un embudo. Se enfría y diluye a unos 80 ml aproximadamente. Posteriormente, se lleva a ebullición y se añade gota a gota la solución de permanganato potásico hasta coloración rosa persistente. Algunas gotas de permanganato se adicionan en exceso. Se lleva de nuevo a ebullición durante 10 minutos y después se añade gota a gota la solución de nitrato de sodio hasta la decoloración de la solución, mantener la ebullición 2 minutos y se enfría. Para terminar se procede como en el procedimiento anterior de determinación de cromo hexavalente.

IX.3.3 Cálculo de la concentración de cromo en la arcilla

El empleo de patrones hizo posible la construcción de la curva de calibración procedente del método espectrométrico mencionado en los items anteriores.

La concentración de cromo cuando se diluye es determinado por la ecuación IX.3.3.1

$$C(T) = C * V_m/V_t \quad [IX.3.3.1]$$

donde:

C: Concentración de la muestra.

V_m: Volumen de muestra o alicuota.

V_t: Volumen total (V_m + V_v)

En la Tabla N° IX.3.3.1 se aprecia la correspondencia entre la concentración de cromo presente en la solución y la transmitancia a la longitud de onda de 540 nm.

La regresión lineal de la curva de calibración nos da:

$$C(T) = 0,8304 - 8,35 * 10^{-3} T \quad [IX.3.3.2]$$

donde:

T: Transmitancia

Realizando un balance de Masa del cromo (VI) tenemos:

$$Ca = Co - Cf \quad [IX.3.3.3]$$

donde:

Ca: Concentración de Cromo(VI) en la arcilla.

Co: Concentración de Cromo(VI) inicial en el efluente

Cf: Concentración de Cromo(VI) final en el efluente.

Reemplazando las ecuaciones anteriores en IX.2.3.3 tenemos:

$$Ca = 8,35 \cdot 10^{-3} (Tf - To) \cdot Vt / Vm \quad [IX.3.3.4]$$

El valor de la curva leída multiplicada por 2, da el valor de la concentración para la muestra con cromo (III).

Tabla N° IX.3.3.1 Curva de Calibración del Cromo (VI)

Muestra	Conc. (ppm)	Tramitancia
T	0,000	100,0
I	0,005	99,3
II	0,010	98,6
III	0,015	97,0
IV	0,020	96,0
V	0,050	93,8
VI	0,100	86,6
VII	0,150	81,8
VIII	0,200	75,8

IX.4. DESCRIPCIÓN Y MANEJO DEL EQUIPO VOLUMÉTRICO

BET

El equipo BET está diseñado para medir áreas superficiales y distribución del tamaño de poros en una isoterma completa de adsorción y desorción de nitrógeno.

El equipo posee un sistema de vacío constituido por una bomba mecánica acoplada en serie a una bomba difusora la que permite obtener presiones residuales tan bajas como 10^{-6} torr. Estas presiones son medidas en un manómetro de McLeod antes de realizar las medidas de adsorción.

El BET cuenta con una bureta invertida finamente graduada para la medición del volumen del gas adsorbido o desorbido por la muestra, y un manómetro diferencial de punto cero para registrar las presiones de equilibrio.

Son accesorios del equipo: 3 balones de 1000, 500 y 250 ml para el almacenamiento del nitrógeno gaseoso, una trampa de vacío, una trampa de mercurio, un dewar para almacenar el nitrógeno líquido y la ampolla de adsorción donde se coloca la muestra a medir.

El manejo del equipo involucra primordialmente, la limpieza y lubricación de las válvulas de vacío.

Los siguiente pasos son necesarios en la operación de arranque del BET:

1. Deben verificarse el nivel de aceite de la bomba de vacío y la conexión del transformador (115-220 V) para la bomba difusora.
2. Deben verificarse que todas las válvulas se encuentren correctamente cerradas.
3. Si al encender la bomba de vacío esta presenta un ruido que poco a poco se atenúa, el equipo presenta una fuga de aire que debería detectarse.
4. Abrir la válvula No 1 lentamente de manera que el mercurio de la línea del Mcleod ascienda suavemente hasta la primera bifurcación.
5. Seguidamente, se abren las válvulas 2, 3, 4 y 5 lentamente, con el propósito de asegurar que los balones de nitrógeno estén exentos de aire u otros contaminantes.
6. Abrir las válvulas 6, 7, 8 y 10 para desalojar todo el aire presente, luego se cierra la válvula No 1 y marcando el nivel de mercurio en la línea del Mcleod se deja por espacio de una hora, si el nivel no ha variado significa que no existen fugas.

7. Abrir la válvula No 1 y cuando se estabiliza la bomba de vacío se cierran las válvulas 3, 4 y 5.
8. Levantar suavemente el recipiente que contiene mercurio, llenando la ampolla de la línea del Mcleod. La presión de operación se obtiene cuando el mercurio asciende a través de los tres capilares simultáneamente. El mercurio debe ascender hasta el 80% del capilar pequeño sin la bomba difusora.
9. Abrir la llave del balón de nitrógeno y la válvula No 13 hasta llenar los tres depósitos. Luego del arranque del equipo, los pasos que a continuación se detallan se emplean para la determinación del volumen muerto y del área superficial de cualquier muestra:
10. Calentar la celda (ampolla de adsorción) a una temperatura de 200 °C por una hora, para desgasificar el sistema.
11. Comprobar que la presión de vacío en el sistema sea de 10^{-6} torr (capilar pequeño en el tope sin sobrepasar los otros dos la segunda bifurcación), y luego de efectuar esta operación colocar la celda en el interior del dewar que contiene nitrógeno líquido.
12. Nivelar a cero el manómetro diferencial abriendo la válvula No 11, cerrarla inmediatamente una

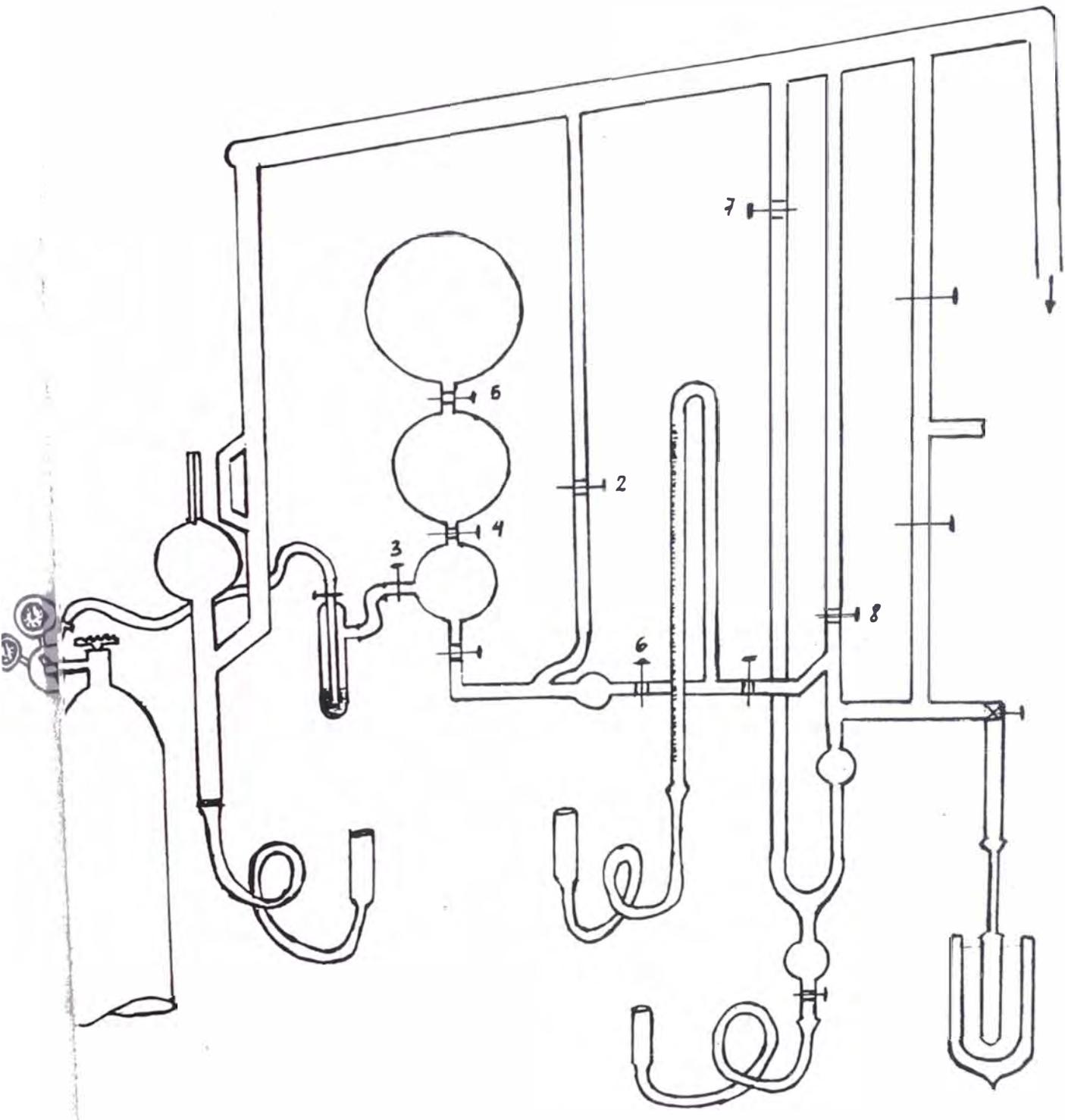
vez logrado lo anterior y apagar la bomba difusora.

13. Comenzar las inyecciones de Nitrógeno abriendo la válvula No 6, cerrarla inmediatamente después de inyectado el gas (medir el volumen inicial con la bureta para gases).
14. Abrir la válvula No 12, para inyectar el nitrógeno a la celda, cerrarla inmediatamente (medir el volumen final con la bureta para gases). Dejar por espacio de 5 minutos e inmediatamente medir la presión de equilibrio con el manómetro diferencial abriendo la válvula No 11.
15. Repetir los pasos 13 y 14, registrando en una tabla los valores de temperatura, volumen inicial y final, y presión de equilibrio, hasta lograr la presión de saturación del gas.
16. Conducida esta operación, desconectar la bomba de vacío, cerrar la válvula No 1 y comenzar la liberación del gas siguiendo los siguientes pasos:
 - a. Abrir la válvula No 9 lentamente vigilando el cambio en el Mcleod.
 - b. Bajar el recipiente del manómetro diferencial y abrir lentamente la válvula No 8 procurando tener cuidado que el mercurio no atravesase la

segunda bifurcación en el manómetro diferencial, simultáneamente se debe abrir la válvula No 11 para permitir el regreso del mercurio a su depósito.

- c. Abrir la válvula 7, con mucho cuidado hasta igualar las presiones a la atmosférica.
- d. Retirar la ampolla de adsorción con el dewar.

En las tablas que se muestran a continuación se tienen los datos experimentales obtenidos del equipo BET, que han sido introducidos a una hoja de cálculo permitiendo conocer el área específica de acuerdo con la ecuación de BET en el rango de presiones relativas de 0.05 a 0.35. La primera tabla presenta la calibración del volumen muerto del equipo, las dos tablas que continúan permitieron ajustar el equipo a los valores de áreas conocidas y en las posteriores tablas se tienen a las muestras de ensayo de áreas desconocidas.



Esquema del Aparato de Adsorcion tipo BET.

Calibración del Volumen Muerto

n	To	Tf	Vo	Vf	Vac	Vac(C.N)	Pe
1	25,0	25,0	5,450	3,050	2,400	2,199	19,5
2	25,0	25,0	7,850	0,200	10,050	9,207	109,0
3	25,0	24,8	6,780	3,840	12,990	11,904	159,5
4	25,0	25,0	7,500	4,490	16,000	14,658	193,0
5	25,0	25,0	7,600	0,000	23,600	21,620	301,0
6	25,0	25,0	6,780	1,700	28,680	26,274	367,5
7	25,0	25,0	7,730	3,420	32,990	30,222	421,5
8	25,0	25,0	6,100	4,610	34,480	31,587	455,0
11	25,0	25,0	6,400	5,050	35,830	32,824	510,0

Regresión Lineal

Pendiente : 0,0655

Intersec. : 1,8525

Coef. Reg.: 0,9973

$$V_{\text{muerto}} = 0,0655 Pe + 1,8525$$

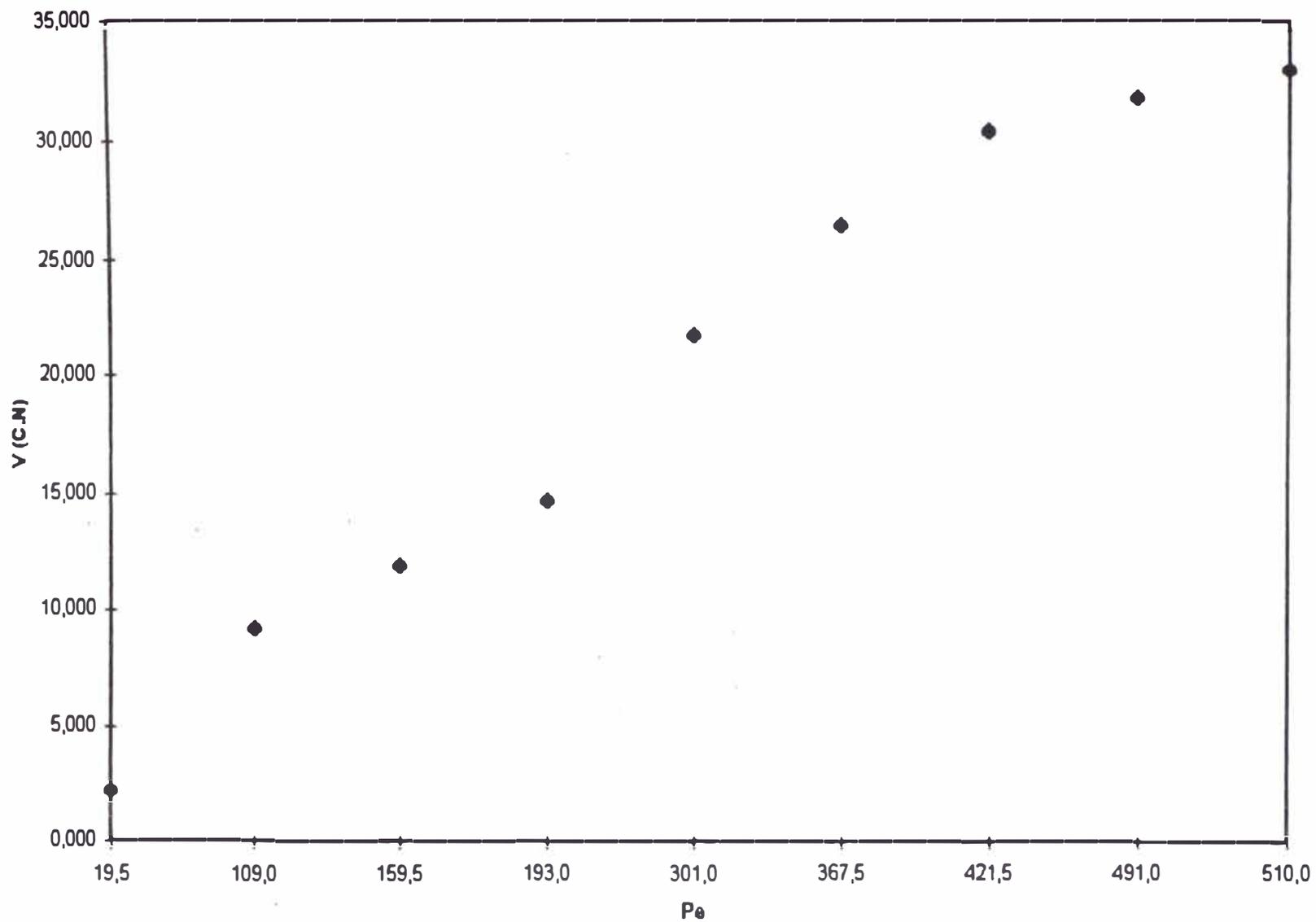


Figura N°IX.1.1. Calibración del volumen muerto.

Muestra Sílice Alúmina

Peso = 0,1838 g
P sat = 900 mmhg

VM = 0,0655 Po
Coef. regr. = 0,9973

n	To	Tf	Vo	Vf	Vac	Vac(C.N)	Vm	Vac/g	Pe	Pe/Po	PeV(Po-Pe)
1	25,0	25,0	7,610	1,210	6,400	5,863	0,000	31,892	0,0	0,000	
2	25,0	25,0	7,130	3,320	10,210	9,353	0,000	50,878	0,0	0,000	
3	25,0	25,0	6,620	1,300	15,530	14,227	0,655	73,823	10,0	0,011	0,00015
4	25,0	25,0	6,940	1,610	20,860	19,110	2,392	90,935	36,5	0,041	0,00046
5	25,0	25,0	6,410	3,320	23,950	21,941	3,441	100,629	52,5	0,058	0,00062
6	24,5	24,5	6,350	2,740	27,560	25,290	5,571	107,261	85,0	0,094	0,00097
7	24,5	24,5	6,760	0,000	34,320	31,494	10,160	116,047	155,0	0,172	0,00179
8	24,5	24,5	8,400	5,100	37,620	34,522	11,143	127,171	170,0	0,189	0,00183
9	24,5	24,5	5,850	2,740	40,730	37,376	13,863	127,898	211,5	0,235	0,00240
10	24,5	24,0	6,380	2,550	44,560	40,925	15,469	138,467	236,0	0,262	0,00257
11	24,0	24,0	7,800	4,260	48,100	44,213	17,960	142,806	274,0	0,304	0,00306
12	24,0	24,0	4,260	2,600	46,220	42,485	19,664	124,136	300,0	0,333	0,00403

Cálculo del Area BET

Pendiente 0,00954769
intersepto 8,23E-05
Coef. regres. 0,98407716
Vm = 103,842308
S BET = 453,9

Muestra Gama Alumina

Peso = 0,2325 g
P sat = 900 mmhg

VM = 0,0655 Po
Coef. regr. = 0,9973

n	To	Tf	Vo	Vf	Vac	Vac(C.N)	Vm	Vac/g	Pe	Pe/Po	Pe/V(Po-Pe)
1	26,0	25,5	7,050	3,490	3,560	3,253	0,000	13,992	0,0	0,000	
2	25,5	25,5	6,660	3,510	6,710	6,137	0,066	26,112	1,0	0,001	0,00004
3	25,5	25,5	7,300	2,370	11,640	10,646	0,852	42,122	13,0	0,014	0,00035
4	25,5	26,0	7,100	2,120	16,620	15,187	5,375	42,204	82,0	0,091	0,00238
5	26,0	26,0	7,400	4,280	19,740	18,023	7,505	45,240	114,5	0,127	0,00322
6	26,0	26,0	4,280	2,820	21,200	19,357	8,783	45,476	134,0	0,149	0,00385
7	25,5	25,0	7,160	4,170	24,190	22,142	11,274	46,744	172,0	0,191	0,00505
8	25,0	25,0	4,170	2,430	25,930	23,755	13,240	45,222	202,0	0,224	0,00640
9	25,0	25,0	6,780	3,080	29,630	27,144	16,452	45,987	251,0	0,279	0,00841
11	25,0	25,0	7,050	3,310	33,370	30,571	23,400	30,840	357,0	0,397	0,02132

Cálculo del Area BET

Pendiente 0,02526326
intersepto 5,5623E-05
Coef. regres. 0,99682465
Vm = 39,4962137
S BET = 172,6

Muestra A

Peso = 0,1570 g
P sat = 900 mmhg

VM = 0,0655 Pe
Coef. regr. = 0,9973

n	To	Tf	Vo	Vf	Vac	Vac(C.N)	Vm	Vac/g	Pe	Pe/Po	Pe/V(Po-Pe)
1	23,0	23,0	6,770	3,200	3,570	3,293	4,064	-4,912	62,0	0,069	-0,01506
2	23,0	23,0	7,080	2,960	7,690	7,092	7,341	-1,584	112,0	0,124	-0,08974
3	23,0	23,0	6,240	3,140	10,790	9,952	9,897	0,345	151,0	0,168	0,58490
4	23,0	23,0	7,240	1,980	16,050	14,803	13,830	6,194	211,0	0,234	0,04944
5	23,0	23,0	7,100	2,700	20,450	18,861	17,586	8,245	268,0	0,298	0,05143
6	23,0	23,0	6,320	3,200	23,570	21,739	20,254	9,458	309,0	0,343	0,05529
7	23,0	23,0	6,810	3,830	26,550	24,487	22,613	11,932	345,0	0,383	0,05210
8	23,0	23,0	6,310	3,250	29,610	27,309	25,104	14,043	383,0	0,426	0,05275

Cálculo del Area BET

Pendiente 0,05235572
intersepto 0,03677555
Coef. regres. 0,92568993
Vm = 11,219407
S BET = 49,0

Muestra B

Peso = 0,1380 g
P sat = 900 mmhg

VM = 0,0655 Po
Coef. regr. = 0,9973

n	To	Tf	Vo	Vf	Vac	Vac(C.N)	Vm	Vac/g	Po	Pe/Po	Pe/V(Po-Pe)
1	25,0	25,0	7,190	2,410	4,780	4,379	3,408	7,034	52,0	0,058	0,00872
2	25,0	25,0	7,440	3,810	8,410	7,704	6,358	9,758	97,0	0,108	0,01238
3	25,0	25,0	3,810	2,140	10,080	9,234	7,866	9,920	120,0	0,133	0,01551
4	25,0	25,0	6,830	4,150	12,760	11,690	10,160	11,087	155,0	0,172	0,01876
5	25,0	25,0	4,150	3,010	13,900	12,734	11,536	8,681	176,0	0,196	0,02800
6	25,0	25,0	7,300	4,670	16,530	15,143	13,601	11,178	207,5	0,231	0,02681
7	25,0	25,0	4,670	2,540	18,660	17,095	16,255	6,081	248,0	0,276	0,06255
8	25,0	25,0	7,160	2,700	23,120	21,180	20,319	6,241	310,0	0,344	0,08419

Cálculo del Area BET

Pendiente 0,08920141
intersepto 0,00333652
Coef. regres. 0,99169613
Vm = 10,8063805
S BET = 47,2

Muestra ACI 1/100M

Peso = 0,2286 g
P sat = 900 mmhg

VM = 0,0655 Po
Coef. regr. = 0,9973

n	To	Tf	Vo	Vf	Vac	Vac(C.N)	Vm	Vac/g	Pe	Pe/Po	Pe/V(Po-Pe)
1	24,5	25,0	8,505	3,760	4,745	4,351	1,016	14,585	15,5	0,017	0,00120
2	25,0	24,5	7,040	2,990	8,795	8,064	3,605	19,502	55,0	0,061	0,00334
3	25,0	25,0	8,030	4,730	12,095	11,080	5,768	23,235	88,0	0,098	0,00466
4	25,0	25,0	7,270	4,940	14,425	13,215	7,505	24,974	114,5	0,127	0,00584
5	25,0	24,5	8,140	5,290	17,275	15,839	9,406	28,137	143,5	0,159	0,00674
6	24,5	24,5	5,290	4,000	18,565	17,036	10,586	28,213	161,5	0,179	0,00775
7	24,5	24,5	6,870	4,735	20,700	18,995	11,995	30,618	183,0	0,203	0,00834
8	24,5	24,5	7,750	5,155	23,295	21,377	13,994	32,290	213,5	0,237	0,00963
9	24,5	24,0	5,155	3,645	24,805	22,781	14,813	34,850	226,0	0,251	0,00962
10	24,0	24,0	7,090	4,800	27,095	24,906	16,583	36,400	253,0	0,281	0,01074
11	24,0	24,0	6,620	3,830	29,885	27,470	18,582	38,873	283,5	0,315	0,01183

Cálculo del Area BET

Pendiente 0,03359659
interseplo 0,00144222
Coef. regres. 0,98997223
Vm = 28,5397811
S BET = 124,7

Muestra BCI 3/100/0,6

Peso = 0,1489 g
 P sat = 900 mmhg

VM = 0,0655 Po
 Coef. regr. = 0,9973

n	To	Tf	Vo	Vf	Vac	Vac(C.N)	Vm	Vac/g	Pe	Pe/Po	PeV(Po-Pe)
1	24,0	24,0	7,820	5,020	2,800	2,574	1,704	5,841	26,0	0,029	0,00509
2	24,0	23,5	5,020	3,310	4,510	4,149	3,277	5,856	50,0	0,056	0,01004
3	23,5	23,5	6,490	3,850	7,150	6,583	5,244	8,999	80,0	0,089	0,01084
4	24,0	23,5	7,940	5,560	9,530	8,767	6,948	12,222	106,0	0,118	0,01092
5	23,5	23,0	5,560	3,800	11,290	10,404	8,521	12,649	130,0	0,144	0,01335
6	23,0	23,0	6,610	3,520	14,380	13,263	11,012	15,121	168,0	0,187	0,01518
7	23,0	22,5	6,920	4,000	17,300	15,969	13,240	18,332	202,0	0,224	0,01579
8	22,5	22,5	7,890	1,960	23,230	21,461	17,304	27,925	264,0	0,293	0,01486
9	23,0	23,0	7,355	3,050	27,535	25,395	20,713	31,458	316,0	0,351	0,01720

Cálculo del Area BET

Pendiente 0,04033
 interseplo 0,00728
 Coef. regres. 0,90689
 Vm = 21,0032
 SBET = 91,8

Muestra BCI 3/80/0,6

Peso = 0,2532 g
 P sat = 900 mmhg

VM = 0,0655 Pe
 Coef. regr. = 0,9973

n	To	Tf	Vo	Vf	Vac	Vac(C.N)	Vm	Vac/g	Pe	Pe/Po	Pe/V(Po-Pe)
1	24,5	24,5	7,100	4,960	2,140	1,964	0,393	6,202	6,0	0,007	0,00108
2	24,5	24,5	7,280	2,800	6,620	6,075	2,491	14,153	38,0	0,042	0,00311
3	24,5	24,5	7,260	4,855	9,025	8,282	4,097	16,527	62,5	0,069	0,00452
4	24,5	24,5	7,050	2,540	13,535	12,420	7,374	19,928	112,5	0,125	0,00717
5	24,5	24,5	7,370	3,800	17,105	15,696	10,160	21,864	155,0	0,172	0,00952
6	24,5	24,5	7,440	4,345	20,200	18,536	11,962	25,962	182,5	0,203	0,00980
7	25,0	25,0	6,300	3,950	22,550	20,658	14,224	25,410	217,0	0,241	0,01250
8	25,0	25,0	7,180	4,605	25,125	23,017	16,157	27,090	246,5	0,274	0,01392
9	25,0	25,0	6,930	4,760	27,295	25,005	17,763	28,599	271,0	0,301	0,01507
10	25,0	25,0	7,330	6,190	28,435	26,050	19,008	27,805	290,0	0,322	0,01710
11	25,0	25,0	6,190	4,620	30,005	27,488	20,057	29,343	306,0	0,340	0,01756

Cálculo del Area BET

Pendiente 0,04863
 interseplo 0,00112
 Coef. regres. 0,99987
 Vm = 20,1011
 S BET = 87,9

Muestra BCI 1/80/1

Peso = 0,2057 g
P sat = 900 mmhg

VM = 0,0655 Po
Coef. regr. = 0,9973

n	To	Tv	Vo	Vf	Vac	Vac(C.N)	Vm	Vac/g	Po	Po/Po	Po/V(Po-Po)
1	24,5	24,5	7,230	3,320	3,910	3,588	0,590	14,575	9,0	0,010	0,00069
2	24,5	25,0	8,120	3,870	8,160	7,482	3,277	20,440	50,0	0,056	0,00288
3	25,0	25,0	7,110	4,080	11,190	10,251	5,834	21,476	89,0	0,099	0,00511
4	25,0	25,0	7,640	5,500	13,330	12,212	7,538	22,722	115,0	0,128	0,00645
5	25,0	25,0	5,500	2,880	15,950	14,612	9,504	24,831	145,0	0,161	0,00773
6	25,0	25,0	7,920	6,020	17,850	16,353	10,881	26,601	166,0	0,184	0,00850
7	25,0	25,0	6,020	2,630	21,240	19,458	13,765	27,678	210,0	0,233	0,01100
8	25,0	25,0	7,420	4,840	23,820	21,822	15,797	29,291	241,0	0,268	0,01249
9	25,0	25,0	4,840	2,590	26,070	23,883	17,697	30,070	270,0	0,300	0,01425
10	25,0	25,0	7,180	4,780	28,470	26,082	19,762	30,722	301,5	0,335	0,01640

Cálculo del Area BET

Pendiente 0,04623
intersepto 0,00042
Coef. regres. 0,99547
Vm = 21,4367
S BET = 93,7

Muestra BCI 1/100/1

Peso = 0,2225 g

VM = 0,0655 Pe

P sat = 900 mmhg

Coef. regr. = 0,9973

n	Tc	TV	Vo	Vf	Vac	Vac(C.N)	Vm	Vac/g	Pe	Pe/Po	Pe/V(Po-Pe)
1	26,0	26,0	7,010	2,680	4,330	3,953	1,049	13,057	16,0	0,018	0,00139
2	26,0	26,0	6,640	2,450	8,520	7,779	4,588	14,344	70,0	0,078	0,00588
3	26,0	26,0	8,210	4,640	12,090	11,039	6,817	18,978	104,0	0,116	0,00688
4	26,0	26,0	4,640	3,150	13,580	12,399	8,160	19,053	124,5	0,138	0,00843
5	26,0	26,0	6,610	4,950	15,240	13,915	9,504	19,826	145,0	0,161	0,00969
6	25,5	25,5	4,940	2,600	17,580	16,078	12,060	18,060	184,0	0,204	0,01423
7	25,5	25,5	7,150	3,070	21,660	19,810	16,255	15,977	248,0	0,276	0,02381
8	26,0	25,5	5,980	2,660	24,980	22,827	19,074	16,870	291,0	0,323	0,02832
9	25,5	25,0	4,830	2,850	26,960	24,678	20,844	17,234	318,0	0,353	0,03170

Cálculo del Area BET

Pendiente 0,04049

intersepto 0,00259

Coef. regres. 0,93232

Vm = 23,2164

S BET = 101,6

Muestra BCI 0,6/100/1

Peso = 0,2428 g
 P sat = 900 mmhg

VM = 0,0655 Po
 Coef. regr. = 0,9973

n	To	Tf	Vo	Vf	Vac	Vac(C.N)	Vm	Vac/g	Pe	Pe/Po	Pe/V(Po-Pe)
1	24,0	24,5	7,270	5,710	1,560	1,433	0,852	2,391	13,0	0,014	0,00613
2	24,5	24,5	8,160	1,040	8,680	7,965	5,375	10,667	82,0	0,091	0,00940
3	24,5	24,5	6,870	5,650	9,900	9,085	7,145	7,989	109,0	0,121	0,01725
4	24,5	24,0	5,650	2,050	13,500	12,399	9,799	10,704	149,5	0,166	0,01861
5	23,5	23,5	6,700	5,290	14,910	13,728	10,979	11,321	167,5	0,186	0,02020
6	23,5	23,5	5,290	4,140	16,060	14,787	11,962	11,633	182,5	0,203	0,02187
7	23,5	23,5	7,300	5,570	17,790	16,380	13,404	12,254	204,5	0,227	0,02399
8	23,5	23,5	5,570	4,170	19,190	17,669	14,355	13,648	219,0	0,243	0,02356
9	23,5	23,5	8,400	4,280	23,310	21,462	17,815	15,018	271,8	0,302	0,02881
10	23,5	23,5	6,630	3,800	26,140	24,068	19,828	17,462	302,5	0,336	0,02899

Cálculo del Area BET

Pendiente 0,04283
 intersepto 0,01193
 Coef. regres. 0,93238
 Vm = 18,2625
 S BET = 79,8

Muestra: BCI 1/100/1 gastada

Peso = 0,1470 g
P sat = 900 mmhg

VM = 0,0655 Po
Coef. regr. = 0,9973

n	To	Tf	Vo	Vf	Vac	Vac(C.N)	Vm	Vac/g	Po	Po/Po	Po/V(Po-Po)
1	25,0	25,0	6,950	2,120	4,830	4,425	3,802	4,239	58,0	0,064	0,01625
2	25,0	25,0	7,240	4,910	7,160	6,559	5,735	5,606	87,5	0,097	0,01921
3	25,0	25,5	4,910	3,270	8,800	8,055	7,210	5,748	110,0	0,122	0,02423
4	25,5	25,5	7,870	4,700	11,970	10,947	9,930	6,920	151,5	0,168	0,02925
5	25,5	25,5	4,700	2,750	13,920	12,731	12,257	3,223	187,0	0,208	0,08138
6	25,5	25,5	7,130	5,120	15,930	14,569	13,503	7,256	206,0	0,229	0,04091
7	25,5	25,5	5,120	3,670	17,380	15,895	15,371	3,569	234,5	0,261	0,09872
8	25,5	25,5	7,670	3,410	21,640	19,791	19,271	3,543	294,0	0,327	0,13694

Cálculo del Area BET

Pendiente 0,12567
intersepto 0,00837
Coef. regres. 0,99571
Vm = 7,46038
S BET = 32,6

IX.5. CÁLCULO DE PROPIEDADES FÍSICAS DEL MATERIAL DE PARTIDA

IX.5.1. Gravedad Específica

La gravedad específica de las muestras MontA y MontB fueron obtenidas utilizando el método del picnómetro mediante la siguiente expresión:

$$GE = (M - A) / (P + M - A - S) \quad \text{[IX.5.1.1]}$$

Donde:

A : Peso del picnómetro con tapa

M : Peso del picnómetro con tapa + mineral

S : Peso del picnómetro con tapa + mineral + Agua

P : Peso del picnómetro con tapa + Agua

El mineral debe encontrarse entre -M10 y +M100; luego, el mineral más el agua se calienta en una estufa a 60 °C para que salgan las burbujas de aire sin que esta ebulle.

Posteriormente se llena totalmente con agua el picnómetro.

En las Tablas N° IX.5.1.1. y IX.5.1.2. se muestran los resultados experimentales obtenidos por este método.

Tabla N°IX.5.1.1. Muestra MontA (Picnómetro de 50ml)

Ensayo	P	A	M	S	GE
1	80,01	29,99	33,65	81,68	1,84
2	81,09	30,75	34,85	82,30	1,42
3	79,80	30,50	34,21	81,85	2,23
4	80,80	30,70	35,31	83,23	2,11

Tabla N°IX.5.1.2. Muestra MontB (Picnómetro de 10ml)

Ensayo	P	A	M	S	GE
1	20,55	10,45	11,76	21,08	1,68
2	21,31	11,32	12,80	21,97	1,80
3	20,81	10,57	11,49	21,21	1,79
4	20,41	10,26	11,18	20,79	1,72

IX.5.2. Humedad Relativa

La humedad relativa es la cantidad de agua fisisorbida a 105 °C durante 2 horas y calculada según la siguiente expresión:

$$\%H = (P2 - P3) * 100 / (P2 - P1) \quad [IX.5.2.1]$$

Donde:

P1 : Peso del crisol.

P2 : Peso del crisol + muestra.

P3 : Peso del crisol + muestra al finalizar el ensayo

En las Tablas N°IX.5.2.1 y IX.5.2.2. se muestran los resultados de este método.

Tabla N°IX.5.2.1. Humedad relativa. Muestra MontA

Ensayo	P1	P2	P3	%H
1	25,2324	28,6528	28,2100	12,95
2	27,1174	29,1174	28,8762	12,06

Tabla N°IX.5.2.2. Humedad relativa. Muestra MontB

Ensayo	P1	P2	P3	%H
1	27,1690	29,6461	29,4470	8,04
2	25,3498	27,2150	27,0665	7,96

IX.5.3. Análisis Granulométrico

En las Tablas N°IX.5.3.1. y IX.5.3.2. siguientes se muestran los análisis granulométricos de las muestras MontA y MontB respectivamente.

Tabla N°IX.5.3.1. Granulometría. Muestra MontA

Malla	x micrones	Peso (g)	f(x) %	G(x)	F(x)
30	595	0.2	2.53	2.53	97.47
40	420	0.7	8.86	11.39	88.61
50	297	1.0	12.66	24.05	75.95
60	250	0.6	7.59	31.65	68.35
70	210	0.6	7.59	39.24	60.76
80	177	0.9	11.39	50.63	49.37
120	125	1.0	12.66	63.29	36.71
140	105	0.6	7.59	70.89	29.11
170	88	0.9	11.39	82.28	17.72
230	63	1.0	12.66	94.94	5.06
-230	- - -	0.4	5.06	100.0	- - -
		7.9			

Coefficiente : 0,904346

Pendiente : 1,151095

Intercepto : -2,307198

Tamaño Máximo : 405,5 micrones

Tamaño Medio : 217,0 micrones

Tabla N°IX.5.3.2. Granulometría. Muestra MontB

Malla	x micrones	Peso (g)	f(x) %	G(x)	F(x)
30	595	0.5	6.02	6.02	93.98
40	420	0.5	6.02	12.05	87.95
50	297	0.5	6.02	18.07	81.93
60	250	1.0	12.05	30.12	69.88
70	210	1.2	14.46	44.58	55.42
80	177	2.0	24.10	68.67	31.33
120	125	1.2	14.46	83.13	16.87
140	105	0.3	3.61	86.75	13.25
170	88	0.3	3.61	90.36	9.64
230	63	0.2	2.41	92.77	7.23
-230	- - -	0.6	7.23	100.00	- - -
		8.3	100.0		

Coefficiente : 0,9595432

Pendiente : 1,3348313

Intercepto :-3,4986344

Tamaño Máximo : 433,1 micrones

Tamaño Medio : 247,6 micrones

IX.6. CATÁLOGOS DE LOS EQUIPOS DE LA PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

A continuación se muestran los catálogos técnicos de los equipos dimensionados en el capítulo VI.4 del presente trabajo.

SERIE 4000

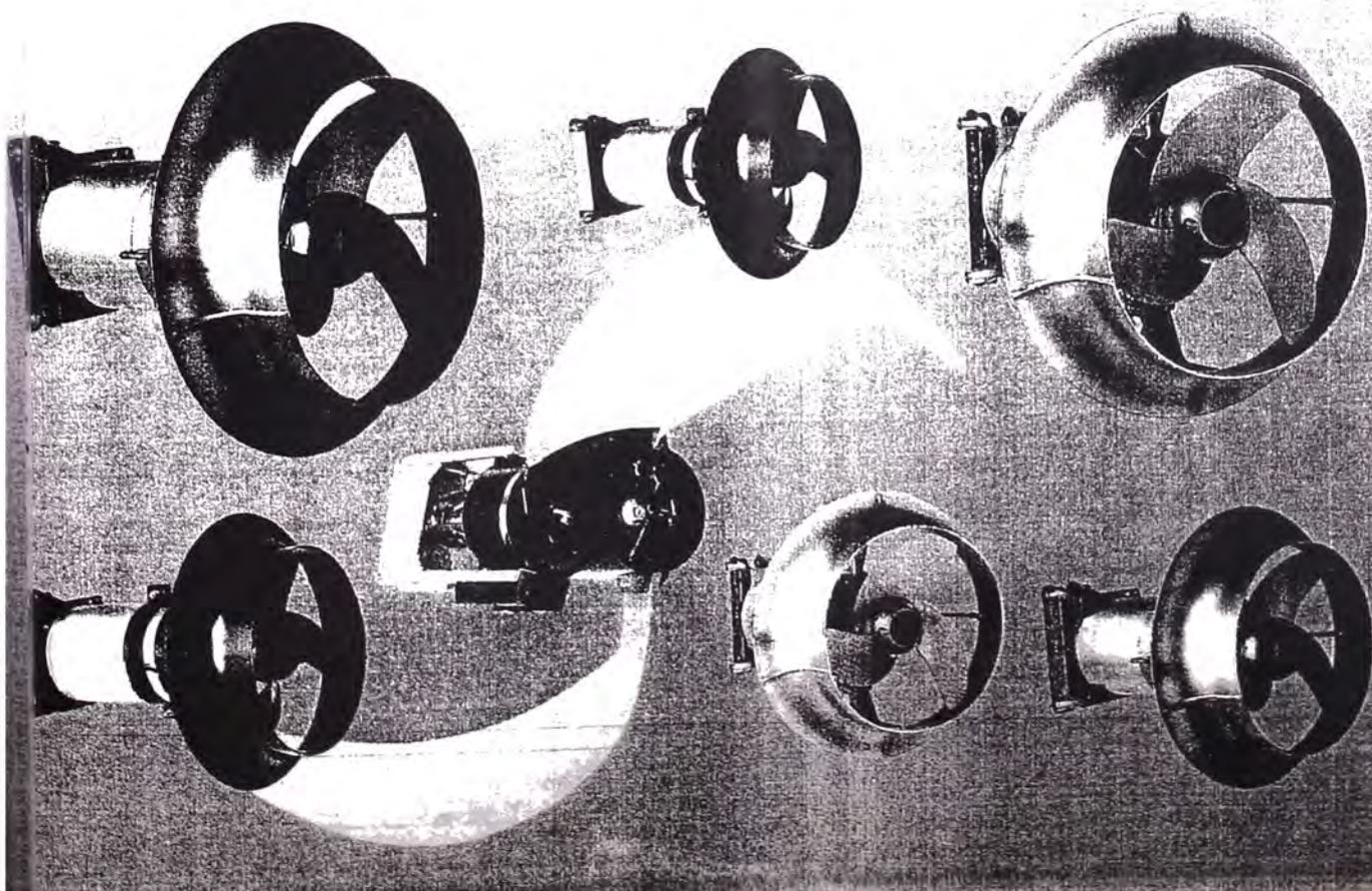
AGITADORES SUMERGIBLES

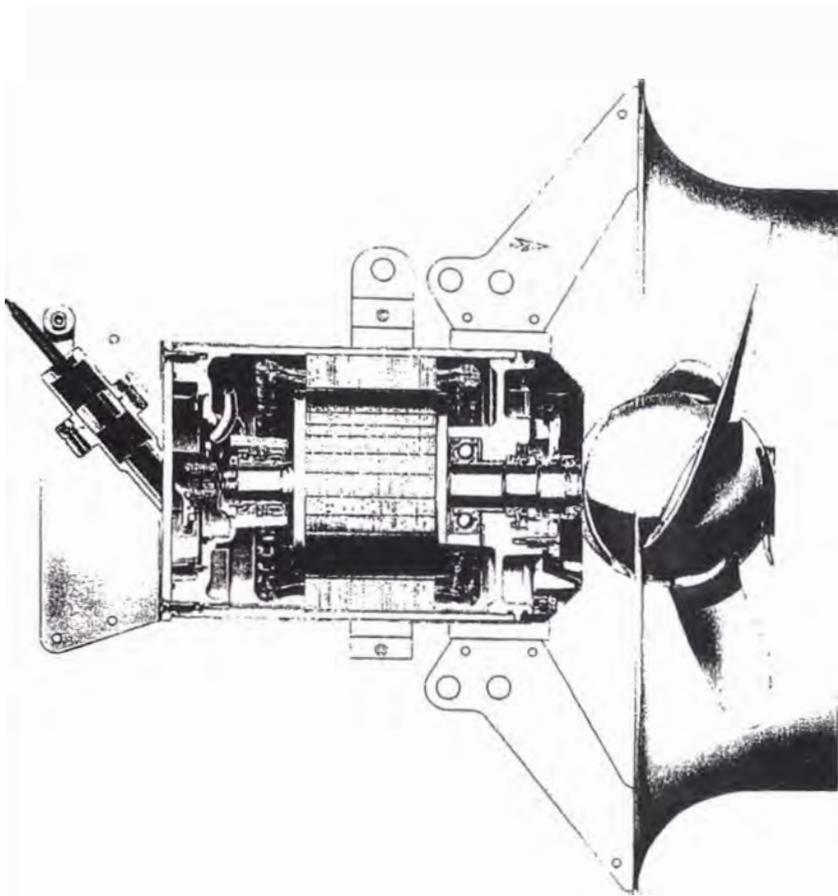
homogeneización, suspensión, mezcla, agitación, aireación. Estos son algunos de los diferentes procesos de mezcla que la Serie 4000 de agitadores sumergibles de Flygt puede ejecutar con total eficacia y economía.

Mediante la explotación de las fuerzas de fácil definición y control que actúan sobre el fluido, el enfoque sumergible aporta nuevo control y certeza al diseño, permitiendo sistemas cuyo rendimiento final puede ser determinados por los ingenieros de sistemas de Flygt en la etapa inicial de diseño.

Por este motivo los agitadores de construcción específica de Flygt cuentan con un diseño modular. Cualquier sistema puede incluir combinaciones optativas de hélices, motores, y demás componentes. En otras palabras, cada agitador se fabrica según su aplicación, maximizando así la eficacia de costo y de rendimiento del equipo. El cliente obtiene exacta y precisamente el agitador que necesita. Los agitadores sumergibles ofrecen diversas ventajas respecto de los convencionales agitadores en seco.

- **Mezclado en tanques de cualquier formato**
El sistema sumergible, con mezcla a chorro, posibilita una mezcla eficiente en tanques de todo formato, ya sea éste profundo, largo o estrecho.
- **Instalación más rápida y más sencilla**
Los agitadores se sumergen hasta su posición de trabajo, con el consiguiente ahorro de espacio alrededor del tanque, lo que posibilita la reducción en los trabajos de construcción, y en los costos de instalación.
- **Eliminación de salientes prolongados en el eje de hélice**
Reduce tensión y vibración.
- **Sencillo mantenimiento**
Las unidades sumergibles pueden elevarse o bajarse con gran rapidez y en cualquier momento para efectuar tareas de mantenimiento, sin necesidad de vaciar los tanques. Y los agitadores de recambio también pueden instalarse con gran rapidez.
- **Operación silenciosa**
El ruido del motor está amortiguado por el fluido que lo rodea.





Hélice

Hélice de dos o tres palas con diseño hidráulico optimizado para alta eficiencia y operación libre de obstrucciones. Todos los modelos, a excepción del 4410 y el 4430, se encuentran disponibles con aro de formación de chorro, para un mayor rendimiento.

Motor

Motor sumergible de inducción en jaula de ardilla con devanados de 2-16 polos para operación clase S1. Devanados de estator con aislamiento clase F (+155°C). Todos los modelos, a excepción del 4410 y el 4430, cuentan con motores multipolares de transmisión directa. Los motores del 4410 y el 4430 cuentan con un engranaje reductor de dos etapas.

Refrigeración

La refrigeración del motor se logra mediante la transferencia conductiva de calor de la carcasa del estator al líquido que la rodea.

Cierres mecánicos

Dos cierres mecánicos o un sólo cierre mecánico exterior combinado con un cierre interior de borde labial. Materiales de cierre disponibles: WCCo (carburo cementado), WCCR (carburo cementado resistente a la corrosión), y RSiC (carburo de silicio).

Eje

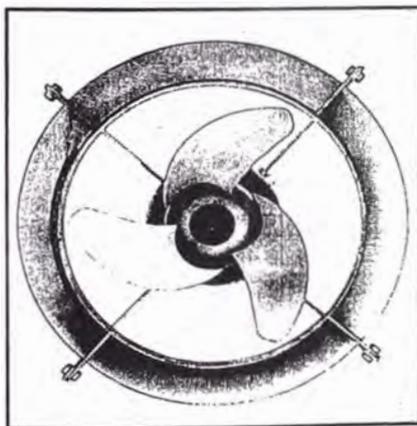
Diseño robusto que no necesita mantenimiento, con rodamientos de rodillos preengrasados.

Caja de conexiones

Caja de conexiones sellada con alojamiento independiente y estanca, entrada de cable protegida contra tirones.

Materiales

Los materiales de los componentes principales están especificados según normas BS, DIN, y AISI/ASTM. Todos los componentes externos se encuentran disponibles en acero rico en carbono, acero inoxidable o Proacid 254.

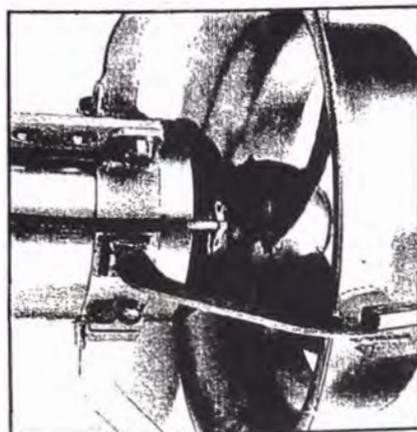


HÉLICE/AROS DE FORMACIÓN DE CHORRO

Los agitadores sumergibles Flygt utilizan el principio de mezcla a chorro. Una mezcla eficiente requiere un flujo dirigible y estable que pueda mantener su forma durante una distancia prolongada. Para asegurar una eficiente generación de este chorro, Flygt ha desarrollado hélices que pueden proporcionar un elevado flujo axial y velocidad uniforme a lo largo de toda la paleta de la hélice.

El diseño de doble curva no sólo brinda a la hélice un perfil muy eficiente, sino también potencia y rigidez adicional, posibilitando la formación de un mejor chorro.

El rendimiento del chorro depende considerablemente del diámetro de la hélice, la pala de la hélice, y el diseño hidráulico del aro de formación de chorro. A fin de satisfacer las necesidades de los clientes, cada agitador de los modelos 4630-4680 ofrece varios diámetros de hélice diferentes.



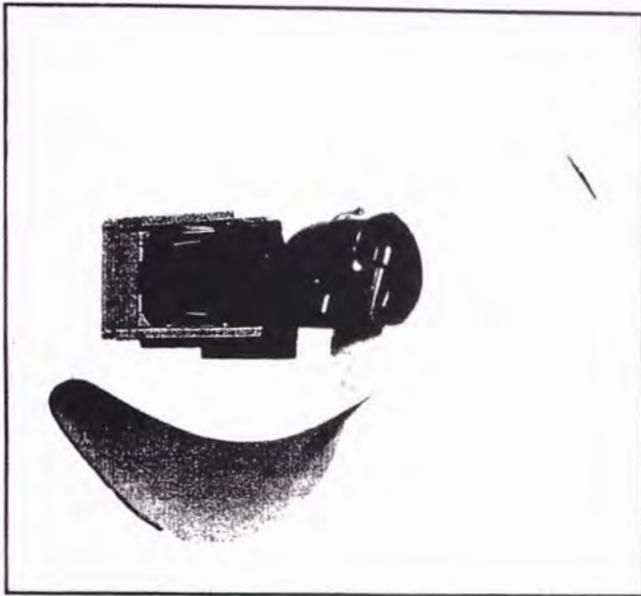
SISTEMAS DE CIERRE

Los agitadores Flygt están diseñados con un sistema de cierre doble que incluye doble cierre mecánico en el eje de rotación, doble protección alrededor de la entrada del cable, y doble aro tórico en toda la unidad.

El sistema de cierre entre el eje y la carcasa es vital para la fiabilidad y duración del agitador. Por esta razón, Flygt fabrica en su propia planta tanto los cierres internos como los externos, en una variedad de diseños y materiales específicos para satisfacer una amplia gama de aplicaciones.

El medio que se encuentra alrededor del cierre también resulta vital para el rendimiento y la fiabilidad del agitador sumergible.

El diseño de cubo abierto de Flygt asegura que las fibras y demás sólidos no queden atrapados en los cierres. En condiciones extremas también se puede incrementar la protección de los cierres mediante el uso optativo de limpieza mediante chorro de agua o aire.

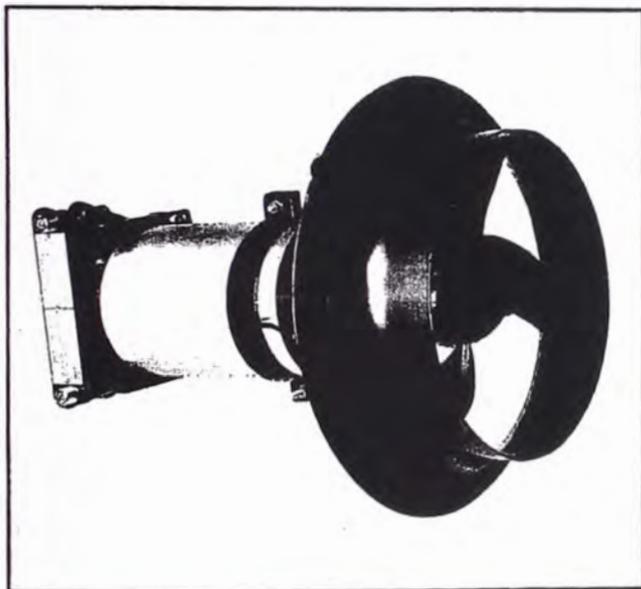


4410 y 4430

Estos agitadores con palas tipo «banana» están especialmente diseñados para crear grandes flujos con bajo esfuerzo tangencial, reduciendo así los costos de energía. Las aplicaciones típicas son los tanques de aireación, tanques anóxicos, lagunas y estanques en procesos de tratamiento de aguas.

La hélice de baja velocidad e inclinada hacia atrás, con un diámetro de hasta 2,5 metros, se limpia a sí misma, lo cual resulta importante dado que muchos tanques de aireación permiten la entrada de trapos y otros desperdicios, a pesar de las medidas precautorias.

Otros campos de aplicación incluyen la prevención de formación de hielo, acuicultura y procesos de mezclado.



SERIE 4600

La nueva serie 4600 tiene diseño modular. Sus componentes se fabrican en diversos materiales que pueden combinarse entre sí. Todos estos agitadores se encuentran disponibles en versión standard y en versión a prueba de explosión, en tres materiales diferentes: acero rico en carbono, acero inoxidable y Proacid 254, un acero inoxidable de alto grado de aleación para las aplicaciones más exigentes.

Los motores multipolares de transmisión directa posibilitan un diseño compacto y fiable, en el que muy pocos componentes pueden presentar desperfectos. También permiten una fácil instalación, aún en espacios reducidos.

Este enfoque de diseño modular permite a Flygt suministrar la mejor combinación de hélice, motor, cierres mecánicos y demás componentes, para satisfacer las necesidades de cada instalación en particular.

Las áreas de aplicación común incluyen la homogeneización, combinación, tratamiento de aguas residuales y de purines, así como el tratamiento de la suspensión de sólidos, etc...



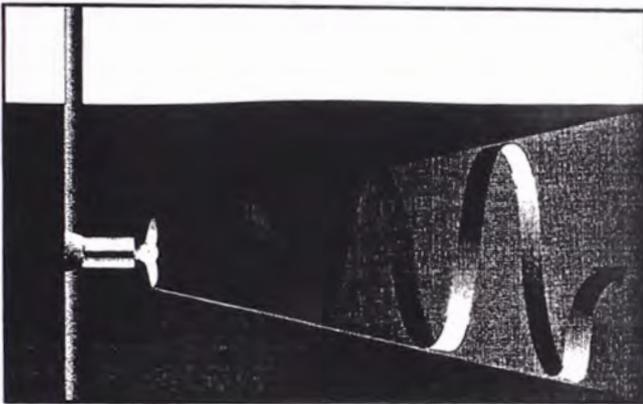
4352 y 4400

Estos dos pequeños agitadores pertenecen a la gama de baja potencia. Sus áreas de aplicación típica incluyen la mezcla en pozos de bombeo, construcción, tratamiento de lodo en plantas de pintura por pulverización etc...

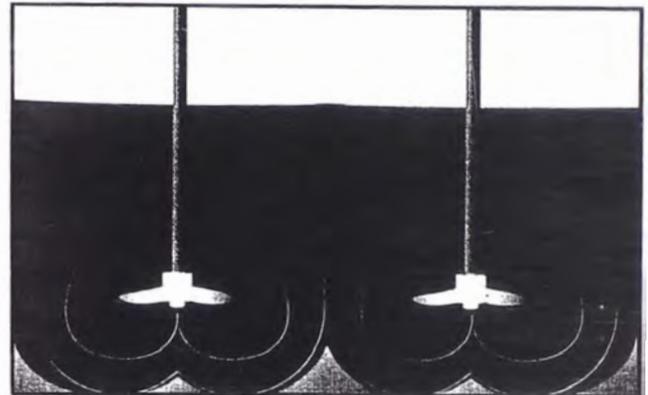
FLYMITEC®

— EL CONCEPTO DE MEZCLADO DE FLUIDOS DE FLYGT

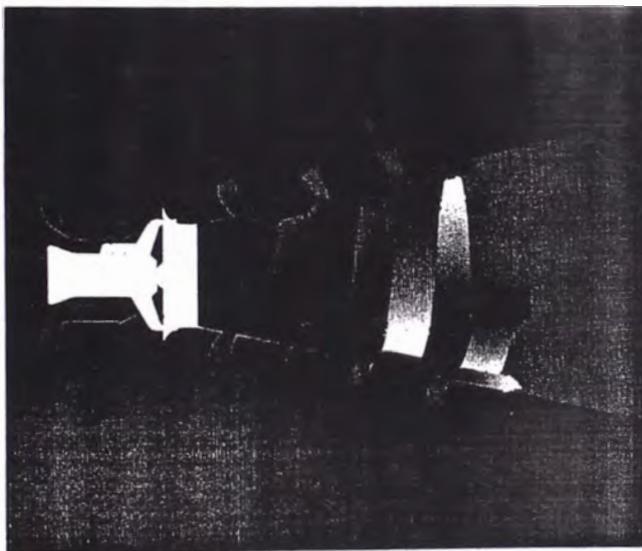
Una gran ventaja de los agitadores sumergibles respecto a los convencionales agitadores de eje largo se encuentra en su libertad de posicionamiento. El principio de mezcla Flymitec utiliza esta ventaja como base para el diseño de sistemas de mezcla de óptimo rendimiento.



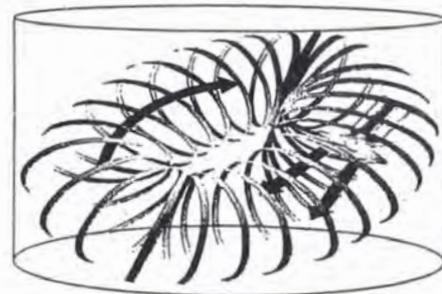
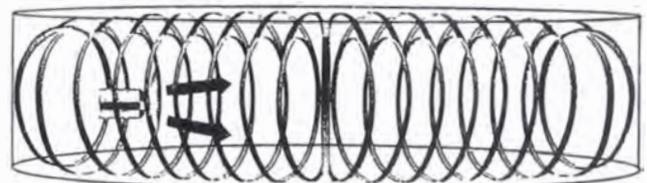
Un agitador sumergible instalado en posición horizontal genera un flujo axial horizontal.



Los agitadores convencionales de eje largo sólo generan zonas de mezcla muy localizadas.



Formación del chorro. La fuerza tangencial a lo largo de los límites del chorro permite una mezcla intensiva a través de la fricción entre el chorro y el fluido que lo rodea.



Mezcla intensiva y transporte. El chorro utilizado para la mezcla intensiva genera un volumen de flujo que transporta el fluido.

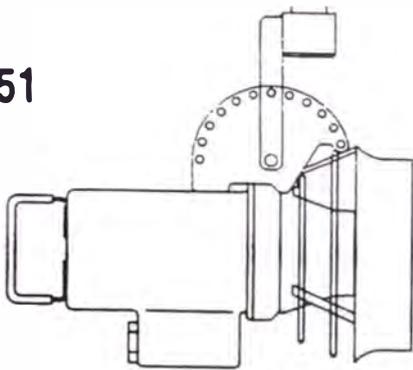
Se evita toda limitación del flujo por delante y por detrás de la hélice, lo que le permite formar una corriente de chorro que se utiliza como fuente de energía para crear un flujo total en el líquido.

Es importante canalizar el flujo para que siga la forma del tanque con un mínimo de pérdida hidráulica. Con un agitador sumergible instalado según el principio Flymitec, ninguna parte del tanque queda sin mezclar, con el consiguiente ahorro de energía a través del uso eficiente del flujo del chorro del agitador.

Dado que puede aplicarse en tanques de todo formato, se evita el alto costo de instalaciones posteriores.

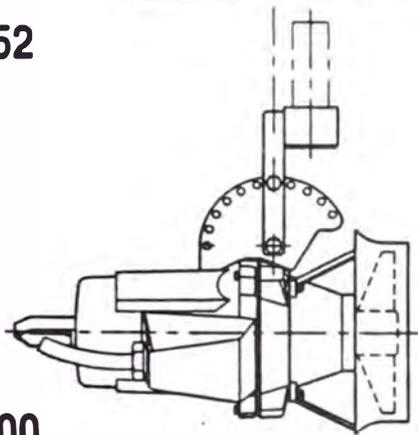
MIXERS • 60 Hz

4351



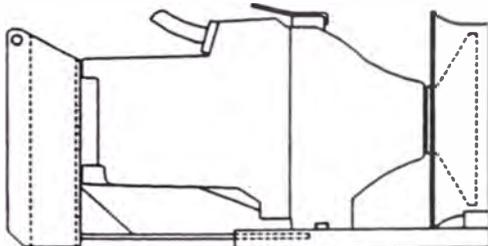
MOTOR		
Single phase	Max. power, input:	1.6 kW
	Rated power, output:	1.0 kW
	Speed:	1640 RPM
3-phase	Max. power, input:	1.7 kW
	Rated power, output:	1.3 kW
	Speed:	1640 RPM
WEIGHT:	21 kg	

4352



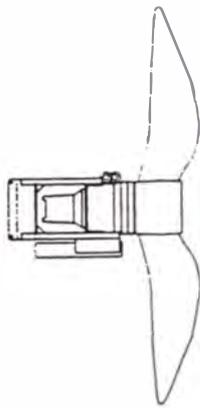
MOTOR		
Single phase	Max. power, input:	1.6 kW
	Rated power, output:	1.0 kW
	Speed:	1700 RPM
3-phase	Max. power, input:	1.7 kW
	Rated power, output:	1.3 kW
	Speed:	1640 RPM
WEIGHT:	26 kg	

4400



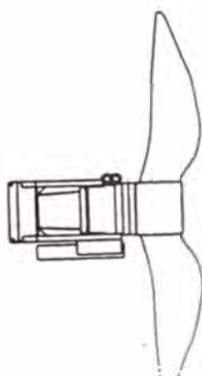
MOTOR		
3-phase	Max. power, input:	1.5 kW
	Rated power, output:	1.1 kW
	Speed:	1125 RPM
3-phase	Max. power, input:	3.1 kW
	Rated power, output:	2.4 kW
	Speed:	1690 RPM
WEIGHT:	43 kg	

4410



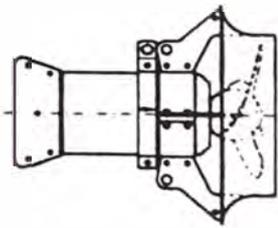
MOTOR		
Single phase	Max. power, input:	2.3 kW
	Rated power, output:	1.8 kW
	Speed:	1700 RPM
3-phase	Max. power, input:	1.5 kW
	Rated power, output:	1.1 kW
	Speed:	1130 RPM
3-phase	Max. power, input:	3.5 kW
	Rated power, output:	2.6 kW
	Speed:	1690 RPM
WEIGHT:	220 kg	
MIXER SPEED:	20—55 RPM	

4430



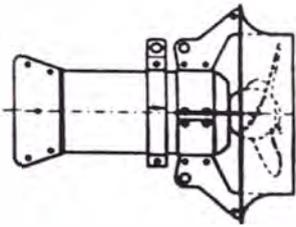
MOTOR		
3-phase	Max. power, input:	6.0 kW
	Rated power, output:	4.6 kW
	Speed:	1715 RPM
3-phase	Max. power, input:	5.7 kW
	Rated power, output:	4.5 kW
	Speed:	3455 RPM
Single phase	Max. power, input:	2.9 kW
	Rated power, output:	3.6 kW
	Speed:	1730 RPM
WEIGHT:	249 kg	
MIXER SPEED	30—55 RPM	

530



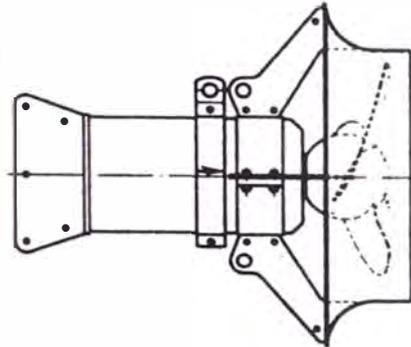
MOTOR		
3-phase	Max. power, input: Rated power, output: Speed:	2.5 kW 1.9 kW 855 RPM
WEIGHT:*)	61 kg	

540



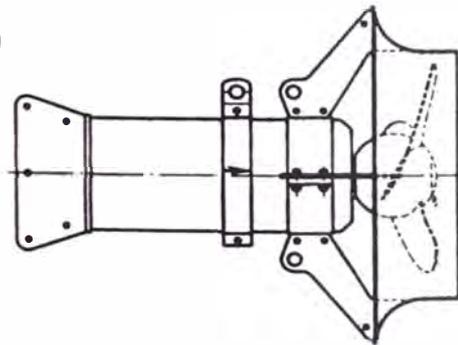
MOTOR		
3-phase	Max. power, input: Rated power, output: Speed:	3.9 kW 3.0 kW 860 RPM
WEIGHT:*)	64 kg	

650



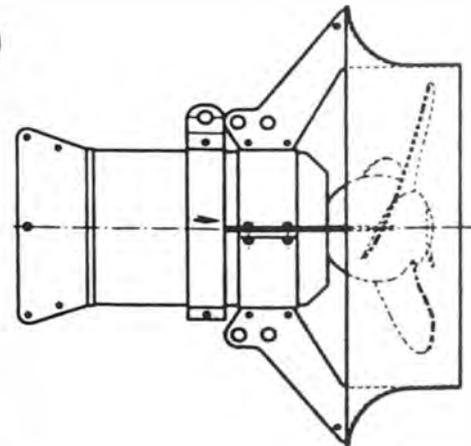
MOTOR		
3-phase	Max. power, input: Rated power, output: Speed:	7.5 kW 5.6 kW 580 RPM
WEIGHT:*)	177 kg	

660



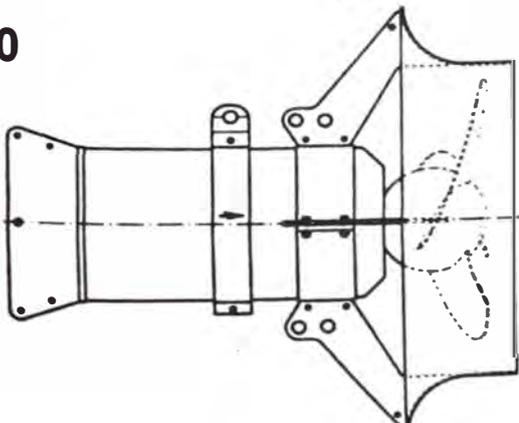
MOTOR		
3-phase	Max. power, input: Rated power, output: Speed:	14.5 kW 11.2 kW 580 RPM
WEIGHT:*)	218kg	

670



MOTOR		
3-phase	Max. power, input: Rated power, output: Speed:	18.6 kW 14.9 kW 440 RPM
WEIGHT:*)	363 kg	

680



MOTOR		
3-phase	Max. power, input: Rated power, output: Speed:	36 kW 30 kW 440 RPM
WEIGHT:*)	482 kg	

*) max. incl. jetring

Submersible mixers (overview of selection)

Mixing Range Chart

	4351/ 4352	4400	4410/ 4430	4630	4640	4650	4660	4670	4680
Aeration basins	▲	×	■	×	×	●	■	■	★
Dinitrification tanks	▲	×	■	×	×	●	■	■	★
Flocculation	○	○	■	○	○	○	○	○	○
Digesters	○	○	○	×	●	●	■	■	★
Sludge homogenizing 5%	○	○	○	▲	×	●	●	■	★
Neutralization	×	●	★	●	■	■	★	★	★
Stormwater retention basin	▲	×	○	×	×	●	■	★	★
Liquid manure	○	▲	○	×	●	●	■	■	★
Biological processes	○	▲	○	×	×	●	■	■	★
Paper pulp 3-4%	○	○	○	○	○	○	▲	▲	×
Lime slurry 40%	○	○	○	○	○	▲	×	●	■
Other mineral slurries 40%	○	○	○	○	○	▲	×	●	■
Cooling basins	○	○	○	○	▲	×	×	●	■
→ Blending (0.5 h, visc. <500 cp)	×	×	■	×	●	■	★	★	★
Blending (0.5 h, visc. >500 cp)	▲	×	●	×	×	●	●	●	■
Ice prevention	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Spray painting plants	○	▲	○	▲	×	×	●	○	○
Emptying of lagoons	**	**	**	**	**	**	**	**	**
Destratification & prevention of crust buildup	■	★	★	★	★	★	★	★	★

Volume ranges:

Volumes are indicated for one single mixer unit. Volumes for applications not listed will depend on: tank configuration, variations in liquid consistency, proper positioning of the mixer(s) and on unusual local conditions.

- Normally not applicable
- 0- 30 m³
- ▲ 20- 100 m³
- ×
- 200- 1000 m³
- 600- 3000 m³
- ★ 2000- m³

- * Open water surface area, ranging from 0 to 5000 m² depending on mixer and conditions.
- ** Partial (localized) mixing. Sizing dependent on slurry quality and pumping capacity.

Materials of construction

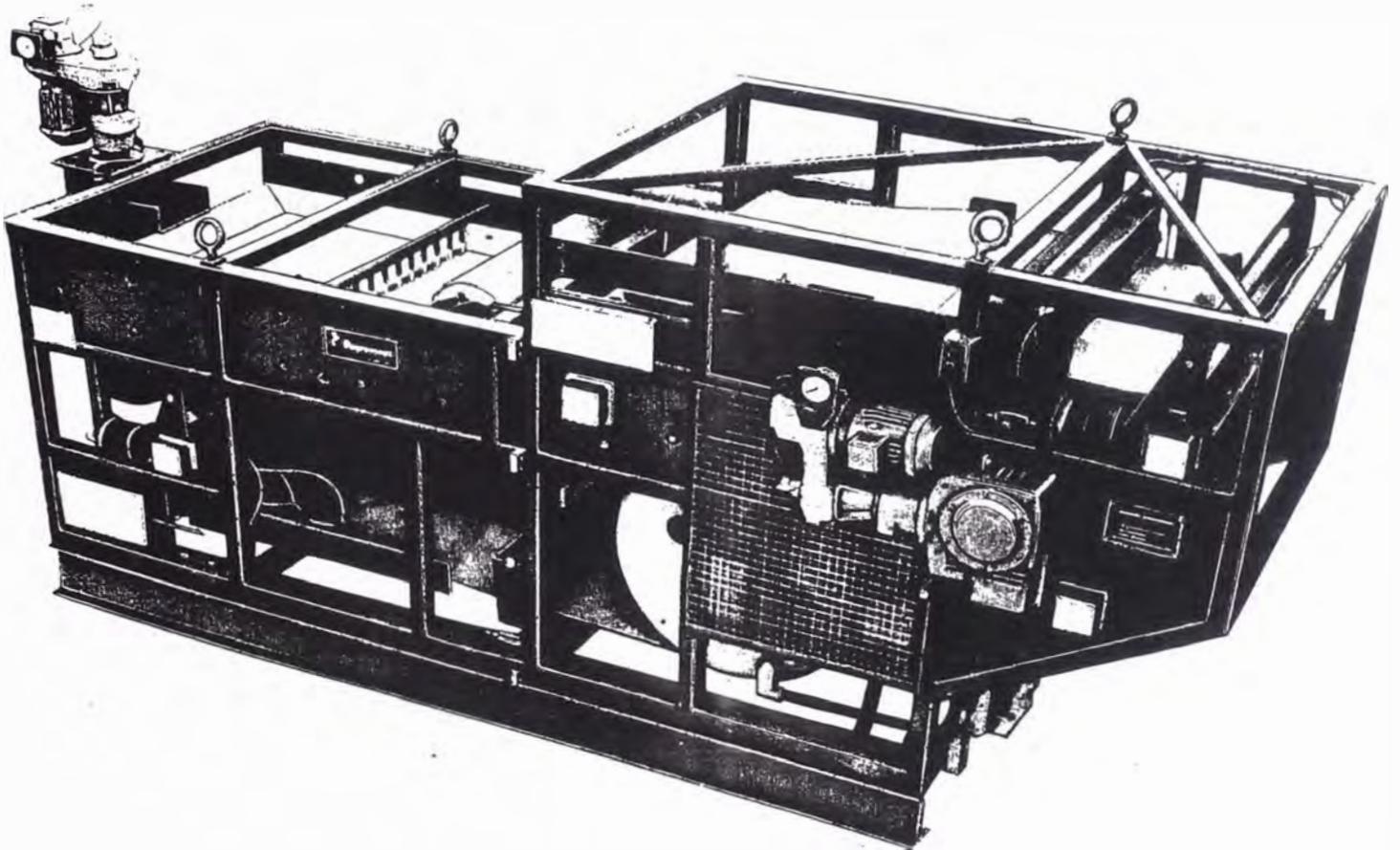
FLYGT offers a wide range of suitable materials of construction. In addition to the standard models in high quality, pressure-resistant cast iron, models are available also in acid- and corrosion-resistant stainless steel. Modular design allows the selective assembly of parts in various material combinations.

The new 4600-series features modular design. Its components are made in different materials that can be combined with one another. Each of these mixers is available in a standard and an explosion-proof version in three different materials: carbon steel, stainless steel, and Proacid 254 a high-alloy stainless steel for the most demanding applications.

Note:

The above values are recommended only, based on empirical data. For detailed information contact your nearest FLYGT Sales Office. A mixer application specialist will analyze your data and, using the latest in computer software technology, will provide exact specifications, selection and layout most suitable and most economical for your particular application.

Press DEG



Degrémont

Pressa de Esteira (Prensa Desaguadora Contínua)

O Press DEG é um equipamento de desidratação de lodos que vem sendo utilizado com sucesso em inúmeras aplicações, nos mais diversos países do mundo. O Press DEG realiza a desidratação de lodos diluídos, produzindo uma torta de volume consideravelmente reduzido em relação ao lodo inicial, com consistência física adequada à simplicidade de manuseio e transporte.

No Press DEG, o processo de desidratação é efetuado em duas etapas. Primeiramente processa-se a drenagem por gravidade, removendo-se assim grande parte da água presente no lodo. Em seguida, é aplicada ao lodo remanescente uma pressão positiva contínua e progressiva, completando-se a desidratação.

A utilização de filtros de esteira, para desidratação de pastas e suspensões fluidas, foi introduzida na indústria mais de trinta anos. Esses filtros

operam usualmente pelo princípio de drenagem, seguida da aplicação de uma pressão negativa sobre uma das faces da esteira, sendo mais conhecidos como "filtros a vácuo de esteira". Esse tipo de equipamento é, entretanto, muito caro, pouco prático e de elevado custo operacional, sendo mais dispendioso ainda que os filtros a vácuo de tambor.

Uma simplificação tecnológica evidente foi introduzida nos filtros de esteira, com a aplicação de uma pressão positiva sobre o lodo, após a drenagem, em lugar da pressão negativa, utilizando-se simplesmente uma segunda esteira, de forma que mantendo-se as duas esteiras tensionadas, o lodo seja pressionado entre as mesmas. Eliminou-se dessa forma, toda a complicada aparelhagem de produção e aplicação de vácuo, proporcionando, portanto, simplicidade de utilização do equipamento, redução de custos de manutenção e importante

economia de energia de operação. Paralelamente, o recente desenvolvimento de flocculantes orgânicos adequados propiciou a ampliação do campo de utilização dos filtros de esteira, que até então eram utilizados quase que exclusivamente na desidratação de pastas fibrosas.

A aplicação de flocculantes orgânicos torna possível a formação de flocos volumosos na massa de lodo a ser filtrada, perfeitamente separados da água intersticial. O lodo assim floculado adensa-se naturalmente por gravidade, com simples drenagem da água através de uma tela com malha de abertura relativamente grande. Após esse adensamento o lodo torna-se muito mais compacto e pode então ser prensado sem dificuldades. O Press DEG foi projetado especificamente para aproveitar ao máximo as vantagens desse princípio.

ORTE ESQUEMÁTICO

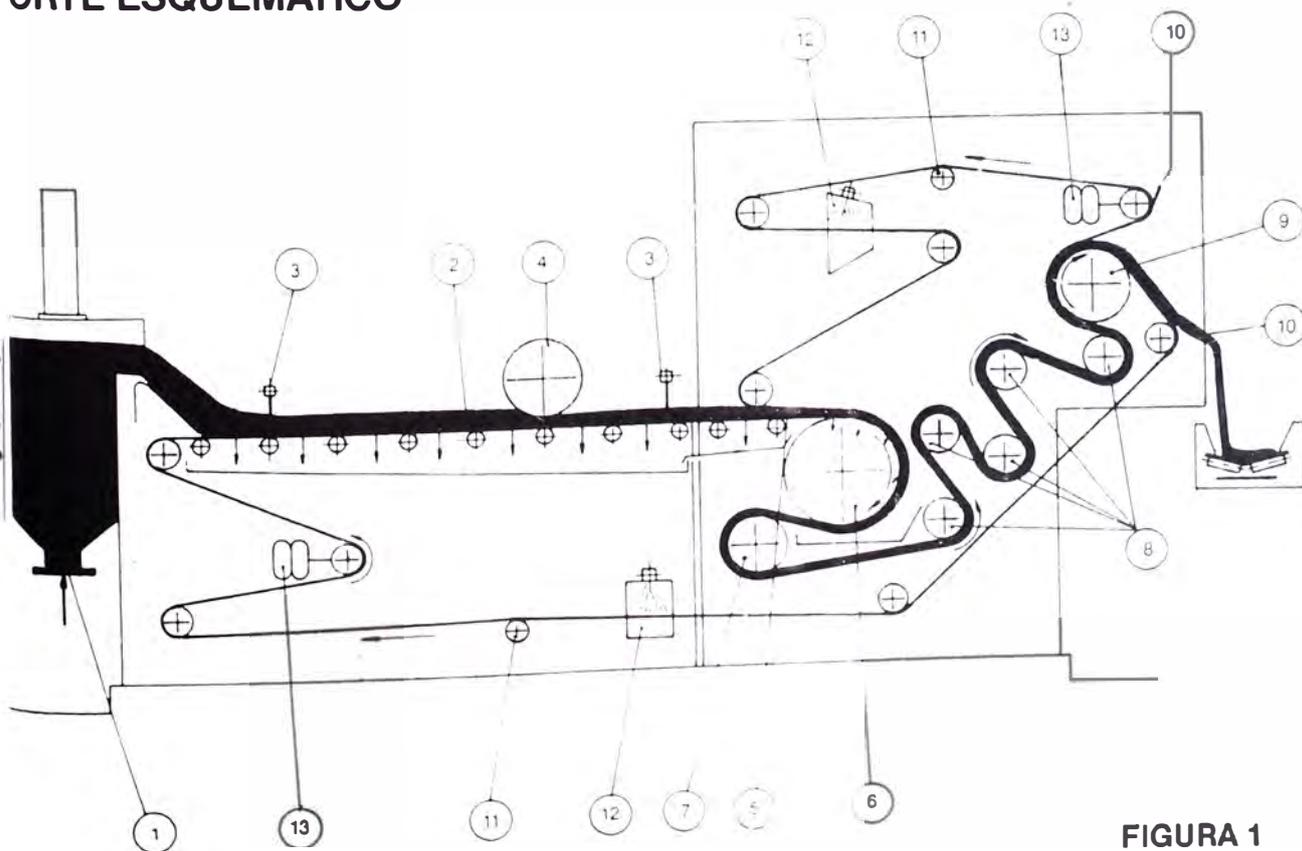


FIGURA 1

Funcionamento

A figura 1 mostra um corte esquemático do equipamento.

O lodo, junto com o floculante é introduzido dentro da caixa de mistura e repartição (1), dotada de um agitador vertical de velocidade variável e verte sobre a primeira esteira, em movimento, para a zona de drenagem (2).

Nesta primeira fase do percurso o lodo é distribuído uniformemente sobre a esteira, orientado através de dois conjuntos de rastelos de barras verticais (3) e pela ação de compactação exercida por um rolo uniformizador (4), intercalado entre os rastelos por sobre a esteira. Essa disposição assegura uma excelente dispersão do líquido intersticial, possibilitando uma eficiente drenagem e adensamento do lodo, adequando-o ao melhor rendimento da prensagem final.

Após a zona de drenagem e adensamento o lodo é introduzido no espaço em forma de cunha (5), existente entre a primeira esteira (inferior) e uma segunda esteira (superior), também em movimento, sendo submetido a uma compressão progressiva, até o envolvimento das duas esteiras por sobre a superfície de um tambor perfurado de grande diâmetro (6).

Processa-se então a primeira fase de desidratação propriamente dita, devida à tensão das esteiras sobre o tambor perfurado, direcionadas pelo rolo principal (7).

As duas esteiras passam em seguida por uma série de rolos de pequeno diâmetro (8), que aumentam a pressão de desagramento, ao mesmo tempo que um efeito de cisalhamento rompe a estrutura do lodo, abrindo canais de drenagem na massa, otimizando as condições de desidratação final.

As duas esteiras se separam após o rolo de tração (9) e a torta (lodo finalmente desidratado) é removida por duas lâminas de raspagem (10) e descarregada sobre uma correia transportadora ou sobre uma simples caçamba de estocagem, dependendo da quantidade total de torta produzida.

Um dispositivo totalmente automático, de comando pneumático (11), de ação contínua durante a operação, controla e assegura sem interrupções a centralização das duas esteiras.

As duas esteiras são lavadas permanentemente por meio de água sob pressão, através de pulverizadores (12) instalados dentro de recipientes fechados.

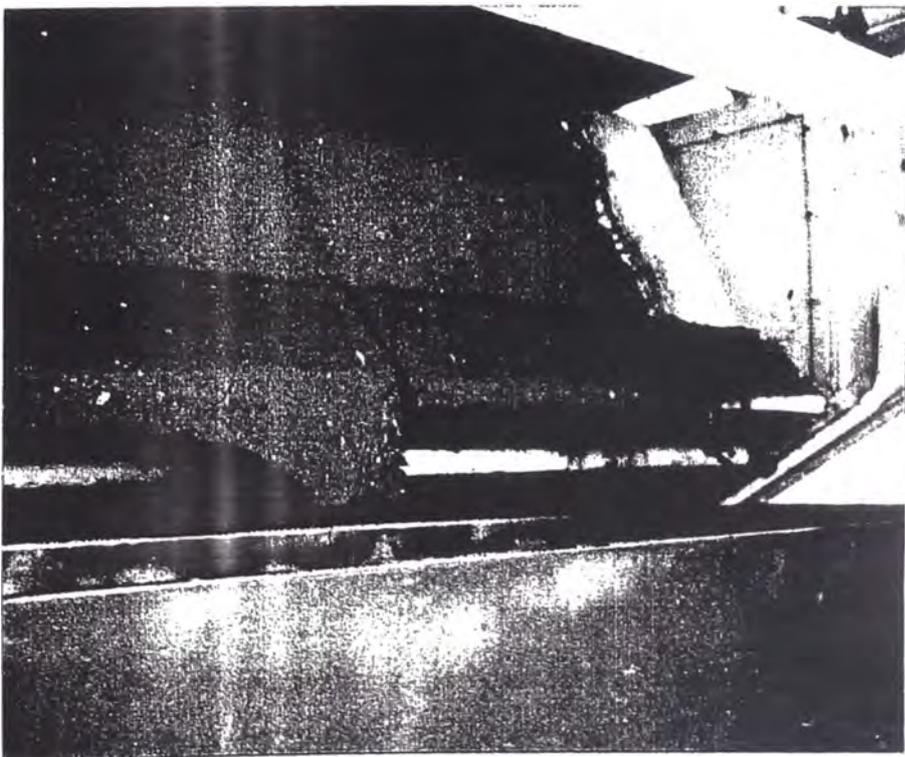
O filtrado e a água de lavagem são descarregados por gravidade.

A característica mais importante de operação do Press DEG está na possibilidade de obter o melhor rendimento correspondente ao tipo de lodo a ser desidratado, através de simples regulagem dos seguintes componentes:

- Tensão das esteiras, por meio de cilindros pneumáticos (13) de pressão regulável.
- Velocidade das esteiras, por meio de variador mecânico de comando manual.

- Velocidade de rotação do agitador do floculador, por meio de variador mecânico de comando manual. O Press DEG é ainda dotado de dispositivos de segurança para parada imediata nos seguintes casos:

- Desvio significativo de centralização das esteiras.
- Falta de ar comprimido de tensionamento das esteiras.
- Falta de água de lavagem das esteiras.
- Desligamento de emergência por comando manual.



Construção

Press DEG é fabricado em 3 modelos designados respectivamente: 811, 842 e 843, segundo larguras de esteira de 1, 2 e 3 m. A construção é robusta, de acordo com projeto orientado para serviço pesado.

estrutura

A estrutura principal é fabricada em chapas e perfis de aço carbono metalizado e revestido com tinta apropriada. O projeto estrutural foi cuidadosamente elaborado e testado, de modo a conferir ótima rigidez ao conjunto e adequado suporte aos equipamentos e acessórios internos.

Caixa de Mistura e Repartição

A caixa de mistura e repartição é fabricada também em chapas e perfis de aço carbono metalizado e revestido com tinta apropriada. Possui agitador lento tipo turbina, acionado por motor variador mecânico, acoplado a redutor de engrenagens helicoidais.

Dispositivo de Regularização do Lodo sobre a Esteira

Os rastelos de barras verticais e o rolo uniformizador são fabricados em PVC.

Dispositivo de Prensagem

Os rolos de prensagem são fabricados em aço carbono metalizado a quente e o tambor perfurado em aço carbono galvanizado a fogo.

Acionamento das Esteiras

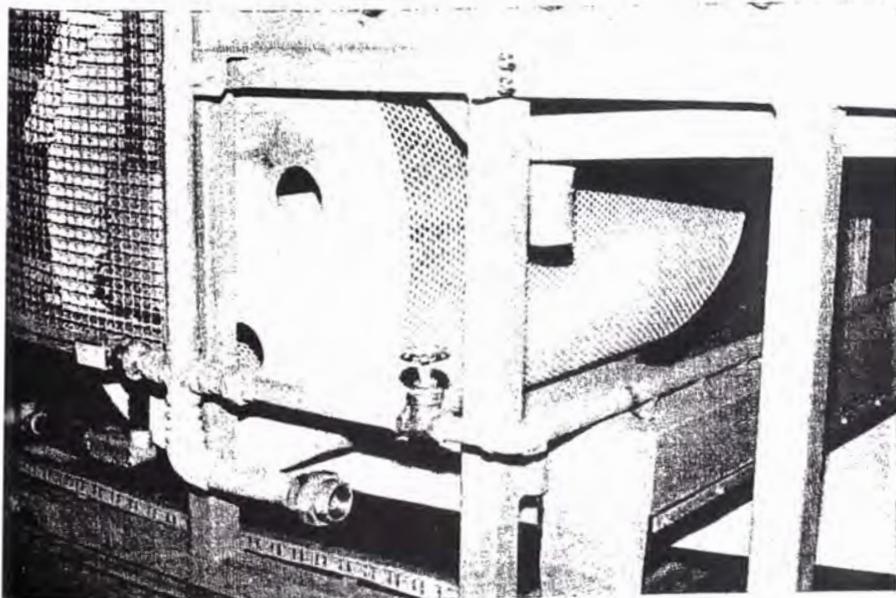
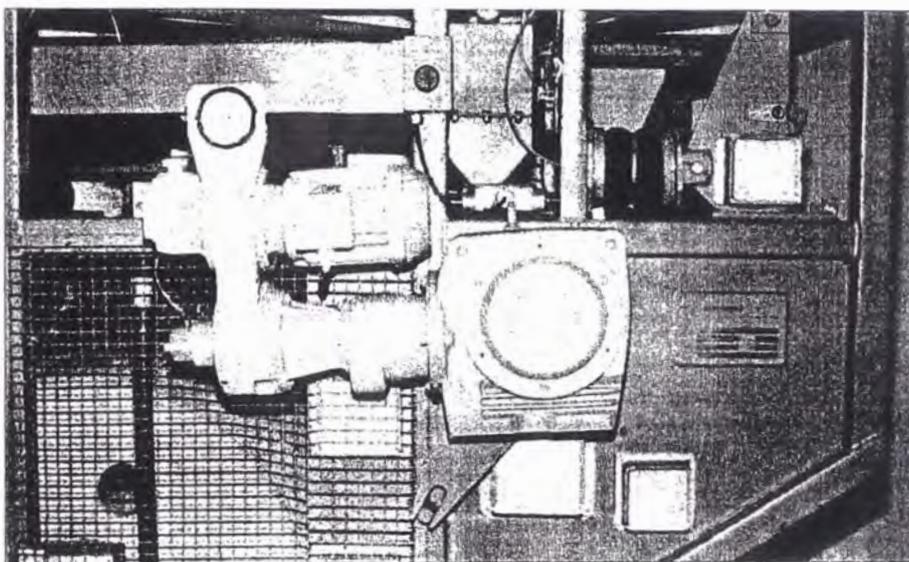
O rolo de tração é fabricado em aço carbono revestido de espessa camada de borracha para aumento de capacidade de tração. O acionamento desse rolo é efetuado por meio de motor variador mecânico, acoplado a redutor de rosca sem fim, montado sobre o eixo do rolo.

Sistema Manual de Regulagem de Tensão das Esteiras

O sistema de regulagem manual de tensão das esteiras é constituído por esticadores mecânicos que atuam sobre determinados rolos de prensagem.

Sistema Automático de Regulagem de Tensão das Esteiras

O sistema de regulagem automático de tensão das esteiras é constituído por cilindros pneumáticos que atuam sobre dois rolos tensionadores.



Esteiras

As duas esteiras (superior e inferior) são fabricadas normalmente com fios de poliéster, podendo eventualmente ser fabricadas com fios de polietileno ou mesmo feltro.

As características da malha e do fio (tamanho, forma, espessura; alinhamento etc), são estabelecidas em função das características próprias de tipo de lodo a ser desidratado.

Sistema de Alinhamento das Esteiras

O sistema de alinhamento das esteiras é constituído por chaves de fim de curso e dispositivos pneumáticos, acionando roletes - guia emborrachados, que atuam lateralmente sobre as esteiras. Completa o sistema um dispositivo de regulagem da pressão do ar.

Sistemas individuais de Raspagem das Esteiras

Cada um dos sistemas de raspagem das esteiras é constituído por:
— Chapa suporte fabricada em aço carbono revestido com tinta apropriada.
— Lâminas de polietileno com posicionamento e pressão sobre a esteira reguláveis.

Sistemas Individuais de Lavagem das Esteiras

Cada um dos sistemas de lavagem das esteiras é constituído por:
— Tubulação de água de lavagem provida de bicos difusores em latão.
— Caixa de coleta fabricada em aço carbono revestido com tinta apropriada.

Bandejas de Coleta de Filtrado

As bandejas de coleta de filtrado são fabricadas em aço carbono metalizado a quente e revestido com tinta apropriada.

Mancais

Os mancais são do tipo blindado, com caixas de proteção tratadas contra a corrosão, por jateamento e metalização.

Interligação Elétrica

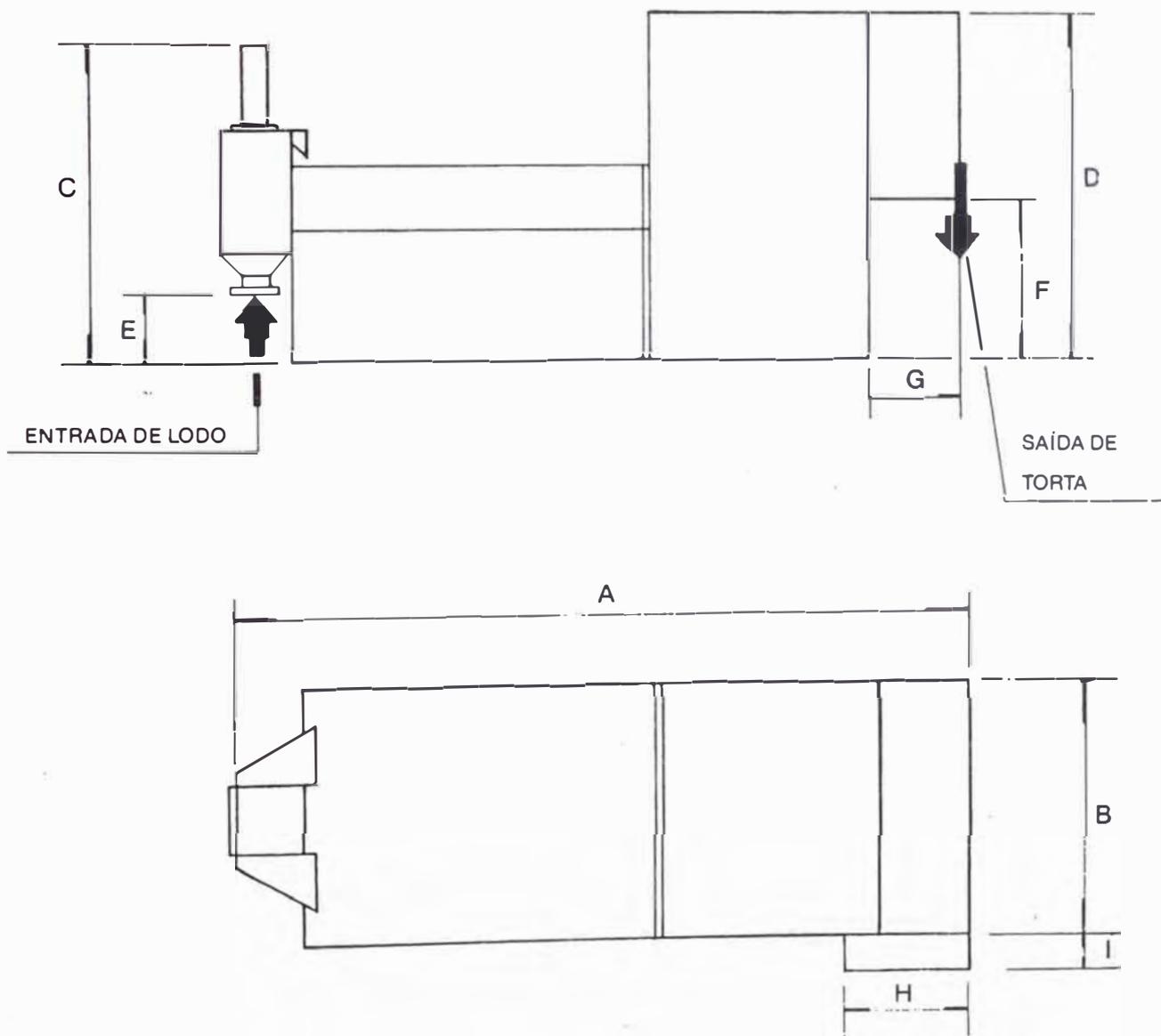
A interligação elétrica é feita através de caixa de ligação em policarbonato transparente de alto impacto, com bornes devidamente numerados e dimensionados.



CARACTERÍSTICAS PRINCIPAIS

MODELO	Largura da Esteira (m)	Potência Instalada (HP)		Peso (Kg)
		Acionamento Principal	Agitador Floculador	
811	1	3/4	1/3	2500
842	2	3/4	1/3	4000
843	3	1 ^{1/2}	1/3	6000

ESQUEMA DIMENSIONAL



DIMENSÕES PRINCIPAIS (mm)

MODELO	A	B	C	D	E	F	G	H	I
841	4,50	1,40	2,00	2,10	0,35	0,90	0,50	0,90	0,30
842		2,40							
843		3,40							

FIGURA 2

Aplicação

O Press DEG é particularmente indicado para a desidratação de lodos das seguintes procedências:

- águas residuais urbanas
- efluentes industriais
- lavagem de gases
- clarificação de água por floculação
- decarbonatação
- fabricação de celulose e papel
- diversas pastas industriais

Este quadro a seguir apresenta um aumento de capacidade e características de funcionamento do Press DEG, com base nos resultados operacionais de centenas de unidades fornecidas pela EGREMONT, que têm apresentado desempenhos comprovados, dos quais são satisfatórios, quando comparados a outros filtros prensa de esteira.

NATUREZA DO LODO		Concentração do lodo % MS	Capacidade do filtro Kg MS/h por m de largura de esteira	Concentração da torta % MS	Consumo de floculante (anidro) Kg/t MS
Aguas Residuais Urbanas	• Primário fresco	5-10	250-400	27-35	0,9-2
	• Primário digerido	4-10	250-500	27-36	1-3
	• Mixto fresco (MV < 65%).....	4-8	130-300	21-28	1,5-4
	• Mixto digerido (MV < 48%).....	3-7	120-350	20-28	2-5
	• Aeração prolongada e estabilização aeróbia (insufl. de ar).....	1,5-2,5	80-150	16-22	2-5
	• Físico-Químico (FeCl ₃ 150ppm cal 200 ppm)	4-8	200-300	20-27	2-4
Fabricação de laticínios.....		2-3	50-80	11-16	3-5
Descarbonatação (sal de Fe)					
• $\frac{Fe}{MS} \leq 1\%$		15-30	500-100	55-70	0,2-0,5
• $1\% \frac{Fe}{MS} \leq 5\%$		10-30	300-700	45-65	0,5-1
Siderurgia Lavagem de gases de Alto Forno		15-25	400-700	45-65	0,5-1
Incineração de lixo Lavagem de gases		15	800-1000	40-60	0,3-0,5
Água potável e água industrial Floculação (sais Al ou Fe).....		3-6	80-120	17-20	1,5-3
Descarbonatação parcial (sais de Al ou Fe) $\frac{Al}{MS}$ ou $\frac{Fe}{MS} \geq 8\%$		5-8	150-200	25-33	1-2
Fabricação de pasta semi-química Fibras + serragem		4-7	200-400	25-35	—
Serragem + aparas		8-15	600-1000	32-40	—
Fabricação de papel Floculação (sal de Al + coadjuvante)..		2,5-4	100-350	22-30	1-2
Fibras 20% + Cargas 80%.....		6-10	300-500	33-43	2
Fabricação de corantes orgânicos • Floculação (sal de Fe + cal).....		7-10	150-250	25-30	2-3



Vantagens

Baixo Custo Operacional

Comparado com outros equipamentos de desidratação de lodo, como filtros prensa de placas, filtros a vácuo de tambor ou esteira e centrífugas, o Press DEG tem custo operacional muito mais baixo, tanto no que se refere à manutenção como em relação ao consumo de energia.

Operação simples

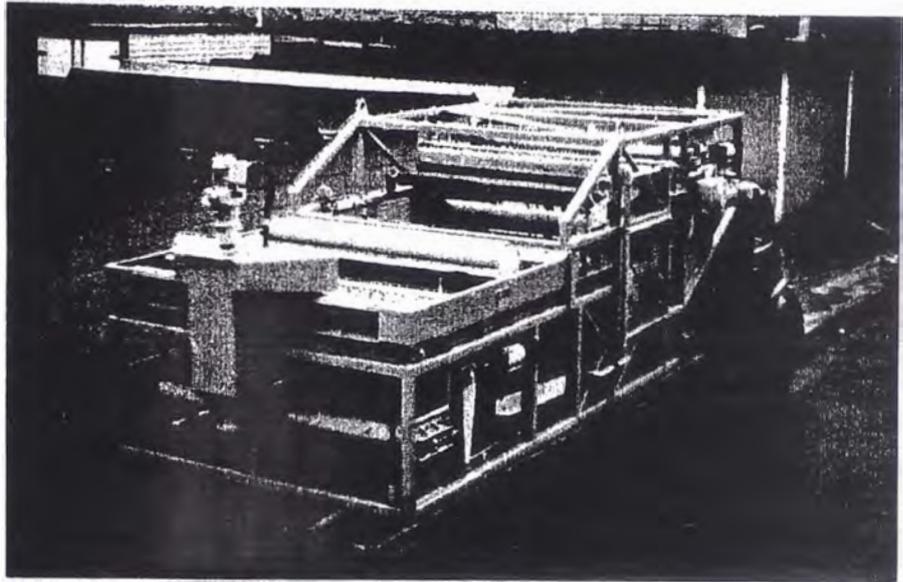
Somente uma botoeira elétrica dá partida ao Press DEG, podendo ainda ser conjugada à partida dos demais componentes do sistema de desidratação.

Fácil instalação

O Press DEG é montado na fábrica e despachado para o local de instalação, transportado facilmente por caminhão. Instalado diretamente sobre o piso, está pronto para operar após conexão das utilidades e tubulações.

Baixo Consumo de Água de Lavagem

De 5 a 8 m³/h por m de largura de esteira. São necessários para lavagem das esteiras do Press DEG.



Alta Taxa de Captura de Sólidos

Uma captura de sólidos da ordem de 90% ou mais pode ser obtida na maioria dos casos de utilização do Press DEG.

Isto significa que o filtrado pode ser tratado sem problemas (normalmente é retornado à entrada da estação de tratamento que produz o lodo a ser desidratado).

Floculantes

O floculante a ser utilizado depende das características do lodo a ser desidratado.

Pode-se prever que para lodos de natureza orgânica, os floculantes catiônicos são os mais indicados, em doses variando de 0,5 a 4,0 kg de produto anidro por tonelada de matéria seca de lodo. Por outro lado, para os lodos de caráter essencialmente mineral (descarbonatação, floculação com sais de alumínio ou de ferro etc), a indicação recai sobre os floculantes aniônicos e não-iônicos (ou fracamente catiônicos) em doses que variam de 0,2 a 2,0 kg de produto anidro por tonelada de matéria seca de lodo.

Com base na experiência operacional e em dados de ensaios piloto disponíveis pode-se muitas vezes selecionar antecipadamente o floculante a ser usado para um determinado tipo de lodo.

No caso de certas pastas e lodos industriais, cujas características de drenagem são naturalmente elevadas, nenhuma adição de floculante é requerida, sendo a drenagem natural destes lodos suficiente para assegurar uma boa eficiência de prensagem.

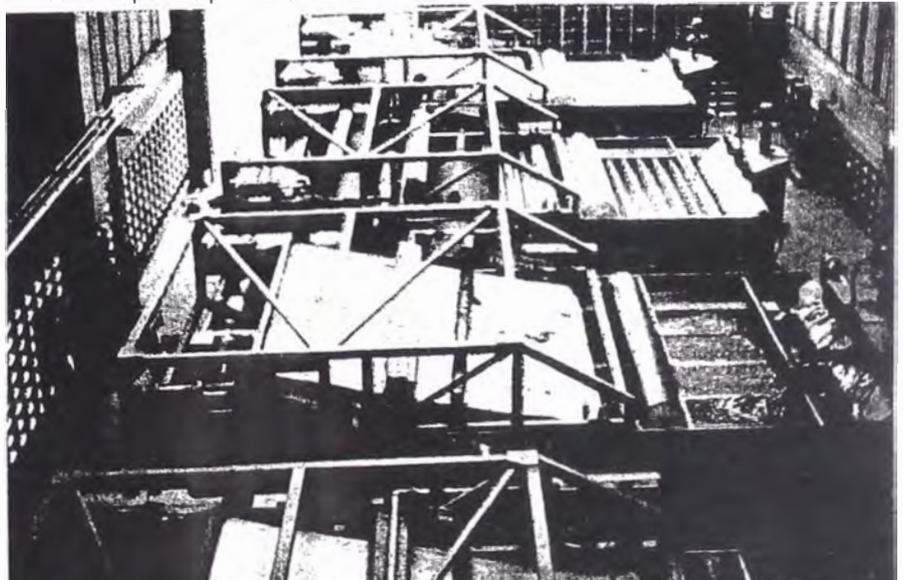
Sistema de Desidratação

Para operação o Press DEG necessita normalmente das seguintes facilidades que fazem parte do sistema de desidratação:

- galpão de construção simples, de preferência fechado, para abrigar o filtro e os demais componentes do sistema.
- bomba de alimentação de lodo, preferencialmente do tipo de deslocamento positivo e velocidade variável.
- equipamento de dosagem de floculante (não necessário para certos tipos de pastas e lodos

industriais), compreendendo dispositivo de dispersão, tanque de preparo e armazenagem com agitador e bomba dosadora.

- correia transportadora ou caçamba de estocagem, dependendo do porte e forma de implantação do sistema, para remoção final da torta.
- painel de alimentação elétrica, que pode incorporar o comando dos demais componentes do sistema.
- água sob pressão de 4 a 6 kg/cm², para lavagem das telas e dispersão do floculante.
- ar comprimido a 7 kg/cm² de pressão.

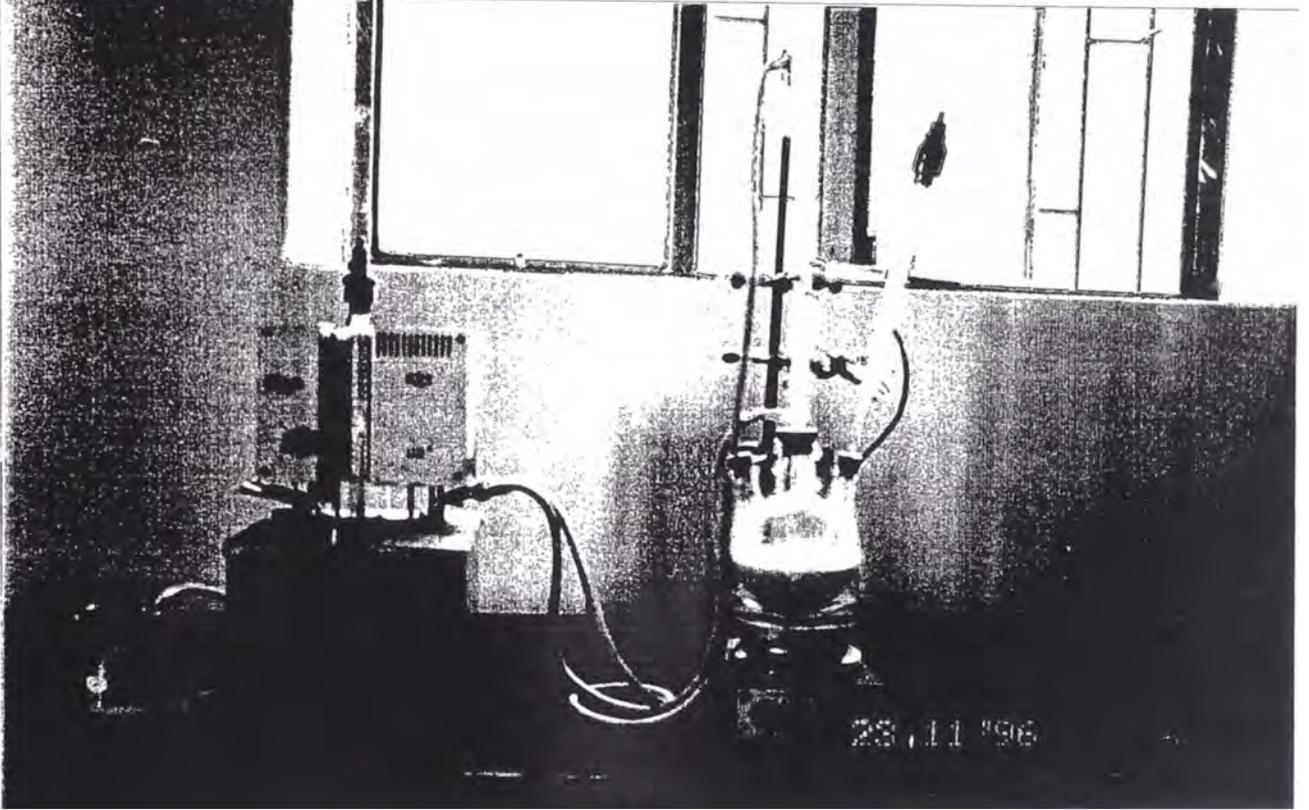


IX.7. FOTOGRAFIAS

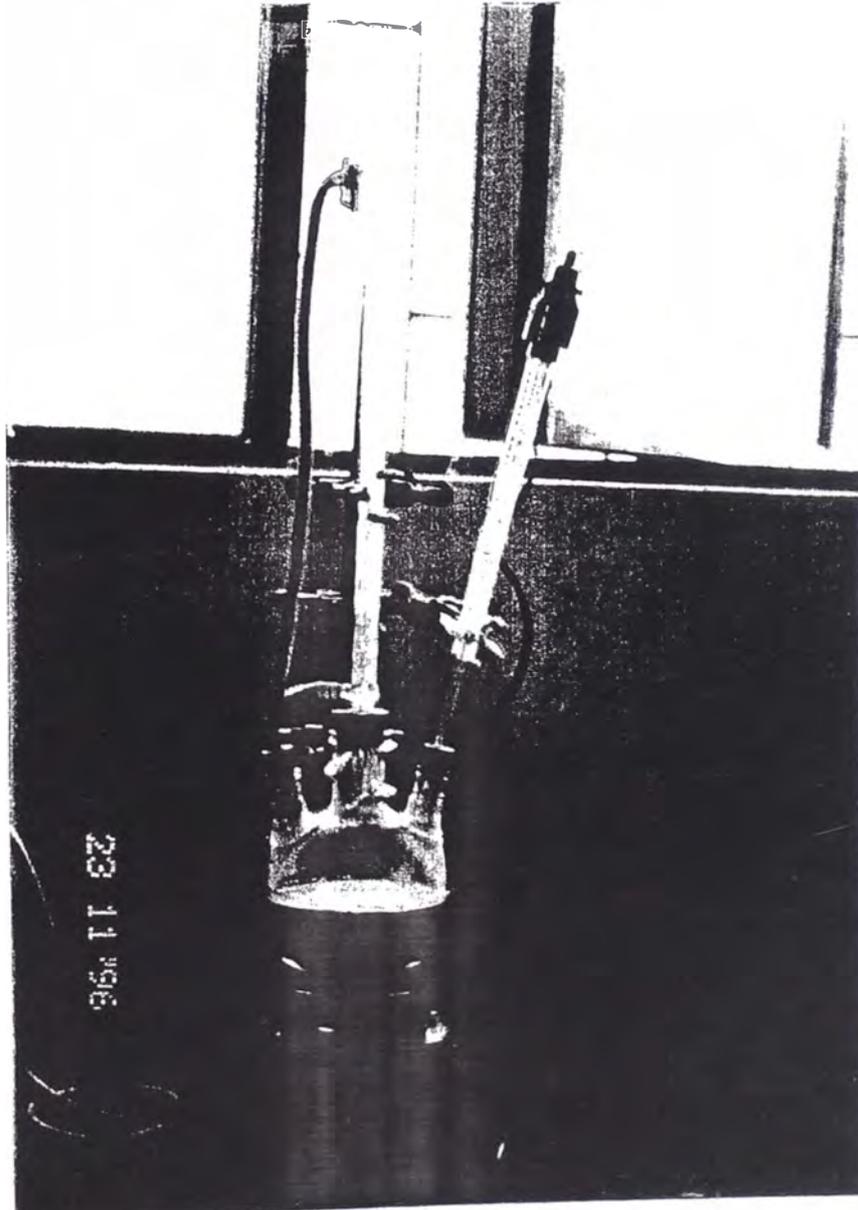
A continuación se muestran las fotografías de los equipos durante los experimentos realizados en el presente trabajo.

Las Fotografías 1 y 2 muestran la activación de las Bentonitas a nivel laboratorio. El equipo de activación está constituido por un calentador de resistencia variable, un controlador de temperatura, un condensador y un equipo de recirculación de agua.

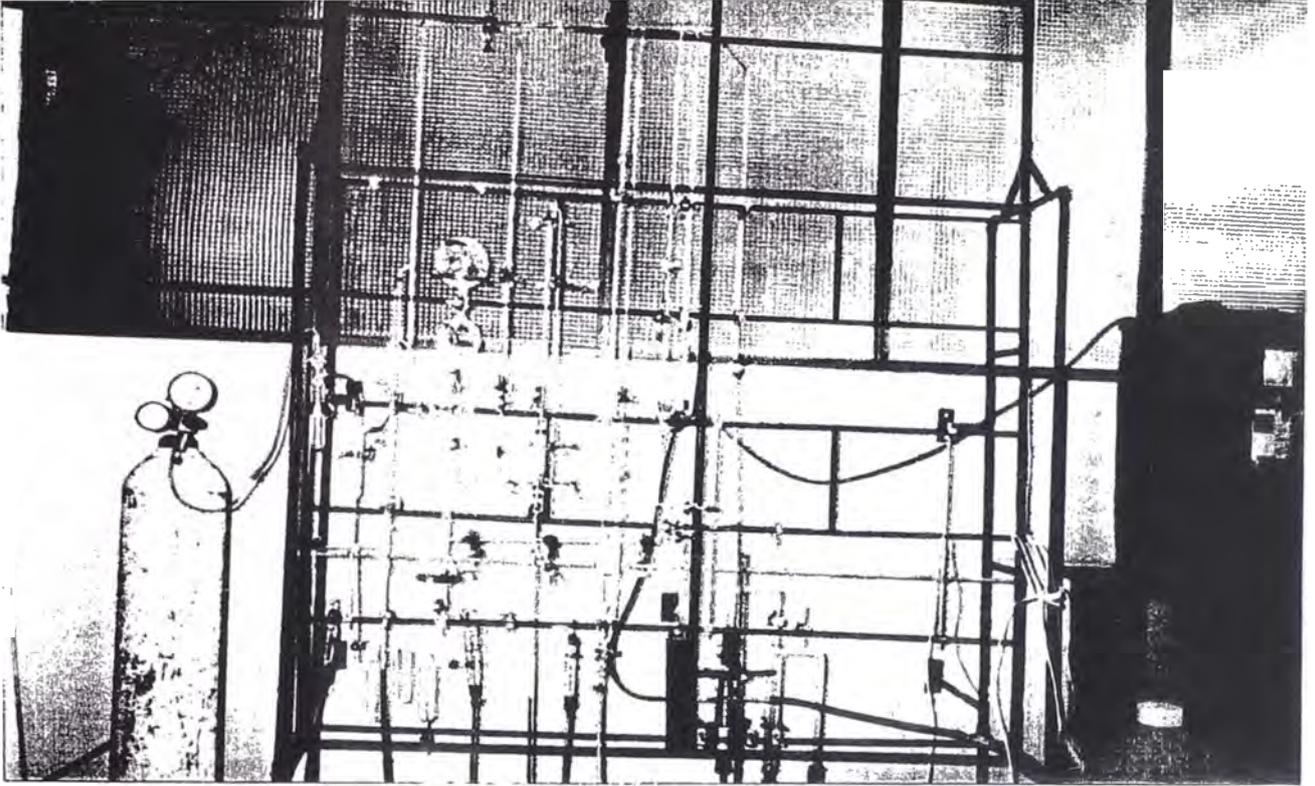
Las Fotografías 3 y 4 muestran el equipo volumétrico BET.



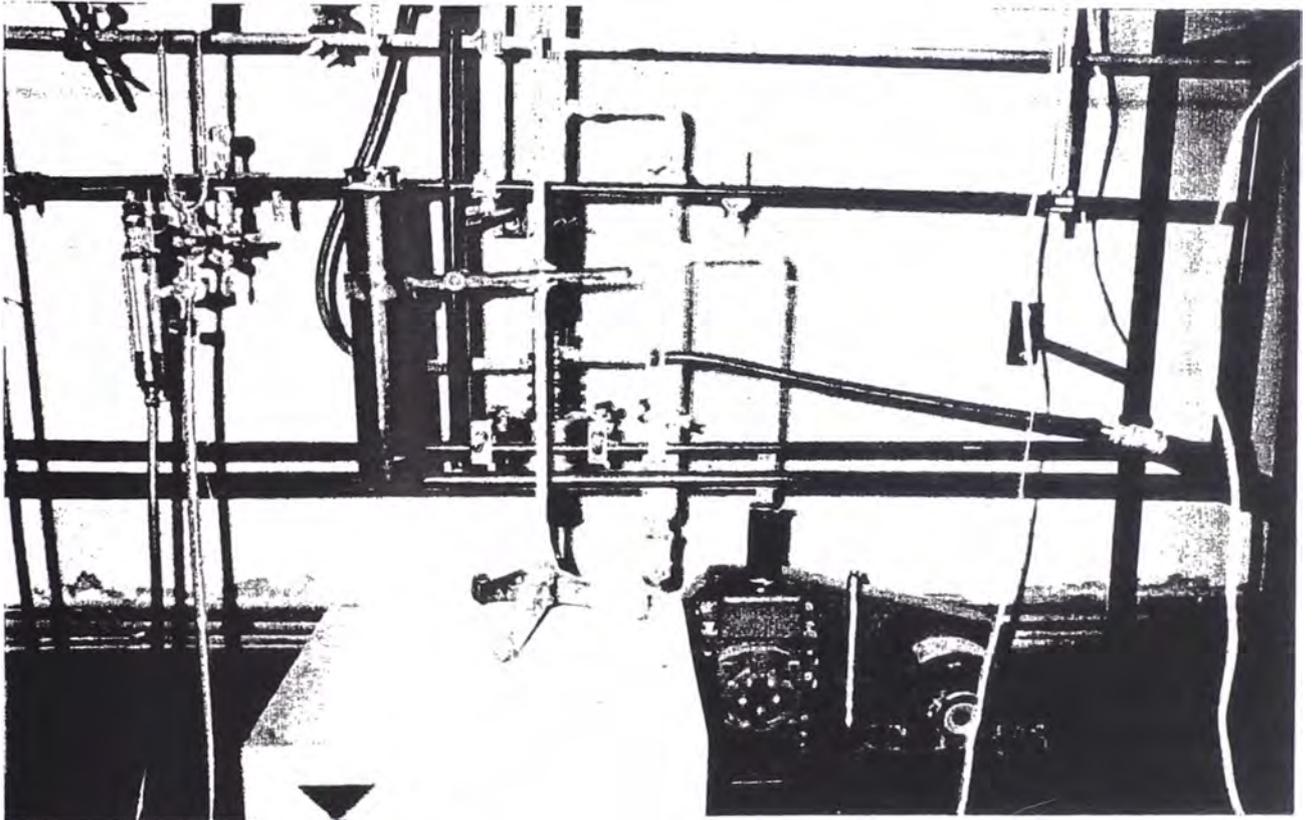
1



2



3



4

X. BIBLIOGRAFIA

X. BIBLIOGRAFIA

Alva Saldaña L., "Activación de la bentonita de Paracas para la decolorar aceite", 1946, Boletín de la sociedad química del Perú, pag. 197 - 209, (8).

Aquino R., Guillien O. et al, "Contaminación en el puerto del Callao", 1978, IMARPE, Informe N° 62, (1).

Baetjen A., Lollar R. et al, "Chromium", 1980, pag. 52 -74, 76 - 101, 301 - 313, (30).

Barnes M., Dorairaja H. y Zela E., "A feasibility study of removal of chromium from selected contaminated sites", Wastewater, Vol N° 35, pag. 446 - 459, (15).

Benito Y. et al, "Silicatos naturales españoles modificados de interes potencial como soportes catalíticos y adsorbentes", 1990, Revista del instituto de Catálisis y Petroquímica, Madrid, pag. 1595 - 1596, (37).

Cáceres J., "Informe técnico del instituto de investigaciones pesqueras , julio 1977, Barcelona, Vol N° 47, (5).

X. Bibliografía

Cordero L., "Bentonitas", 1940, tesis de grado, UNI, (7).

De la Cruz A., "Estudio de factibilidad de una planta piloto para producir arcillas activadas", 1978, tesis de grado, UNI, (9).

Delgado M., "Análisis químico de arcillas", 1990, tesis de bachiller en ciencias químicas, PUC, (18).

Dirección General de Capitanía y Guardia, "Riesgos para el planeta por la contaminación marina", 1992, Boletín informativo de la Autoridad Marina del Perú, año I, N° 1, Vol. N° 1, pag. 21 - 24, (2).

Environmental Systems, "The use of inexpensive adsorbents to remove pollutants from wastewater", 1994, Vol. N° 36, pag. 41 - 71, (14).

Fair G. y Gaiyer C., "Purificación de aguas y tratamiento y remoción de aguas residuales", 1996, Ingeniería sanitaria y de aguas residuales, Editorial Limusa, undécima reimpresión, Tomo II, pag 209 - 212, (35).

Foust A., "Principios de operaciones unitarias", 1993, Editorial Continental, segunda edición,

X. Bibliografía

cuarta reimpresión, pag. 628 - 630 y 656 - 660, (24).

- Gillson J., "Bentonita", 1986, Industrial minerals and rocks, pag. 87 - 99, (19).
- Grim R., "Clay mineralogy", 1955, Editorial Mc Graw Hill, segunda edición, pag. 55 - 65, 361 - 365, (21).
- Hurtado S., "Preparación de zeolitas a partir de caolines", tesis de grado, Universidad del Altiplano, (20).
- Kirk R., Othmer D., Tecnología química, Editorial Hispano-Americana, Primera Edición, Tomo VI, pag. 128 - 131, (33).
- Lechuga W., "Determinación de condiciones óptimas de adsorción del Hg⁺² con bentonita en aguas contaminadas", 1996, Libro de resúmenes del VI Congreso peruano de ingeniería química, Trujillo, pag. 85 - 86, (13).
- Leyva R. et al, "Adsorption of chromium (VI) from aqueous solutions on activated carbon", Wat. Sci. Tech., Inglaterra, Vol. 30, Nº 9, pag. 191 - 197, (6).
- Llerena L., "Contaminación de las aguas por metales pesados", 1996, Tecnologías para el

X. Bibliografía

tratamiento de residuos industriales, UNITEC, pag. 10 - 12, (4).

- Magcoabar, "Clay chemistry", Marzo 1976, Technical Memoradum, pag. 1 - 13, (22).
- Mendiroz S. et al, 1983, "Textura y química de superficie de montmorillonitas", Revista de la real academia de ciencias exactas, física y naturales, Madrid, Tomo LXXVIII, cuaderno Nº 4, pag. 797 - 799, (38).
- Ministerio de Trabajo y Seguridad Social, "Curtido, acabado de pieles", 1989, Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo, Madrid, Tomo I, pag. 768 - 769, (34).
- Moron O., "Informe oceanográfico del estudio de la contaminación marina frente al Callao", 1994, CORDECALLAO, Memorandum AIOR SN/94, (28).
- Natril Co, 1980, "Activación de bentonitas", Boletín informativo, pag. 1 - 6, (23).
- Navarro B., 1987, "Contaminación ambiental Perú - Lima", INGEMET, (27).
- Perales W. y Morales L., "Influencia de la minimización en la industria de cuero - zona industrial de Lima", 1992, tesis de grado, UNI, (29).

X. Bibliografía

- Programa de la ONU para el Medio Ambiente, "Guía para el tratamiento, almacenamiento y disposición de residuos de curtiembres", 1991, (39).
- Ramirez J., 1984, "Las arcillas en el Perú.- Su naturaleza y posibilidades", Revista Minería, N° 18, pag. 5 - 11, (16).
- Rodier J., "Análisis de las aguas: Aguas naturales, aguas residuales y agua de mar", 1981, Ediciones Omega S.A., Barcelona, pag. 268 - 273, (31).
- Santillana J. et al, "Evaluación de arcillas nacionales para el tratamiento de Turbo A-1", 1990, PETROPERU, (11).
- Seidel H., "Aguas residuales - tratamiento", Mayo 1983, Desarrollo Nacional de América Latina, Vol. 30, N° 4, pag. 38 - 44, (26).
- Sun M., "Desarrollo de Catalizadores de cobre soportados en arcillas naturales y evaluación de las mismas en la reacción de Deshidrogenación del metanol a formiato de metilo", 1995, tesis de maestria, UNI, (12).
- Sun M., "Catalizadores de Cobre soportado sobre silicatos naturales y apilarados para la

X. Bibliografía

transformación de formiato de metilo e hidrocarburos", 1996, tesis doctoral, (17).

- Vaccari D., 1990, "Modeling hysteretic adsorption / desorption", Env. Sci. and Health, pag. 307 - 320, (32).

- Zambrano D., "Estudio de bentonitas y principales ocurrencias en el país", 1985, tesis de grado, UNMSN, (10).