



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA.

"ESTABILIZACIÓN DE ARSENICO POR VITRIFICADO DE LOS  
JALES DE ZIMAPAN, HGO."

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO.

P R E S E N T A N:



TOMAS MORALES MARTÍNEZ  
MARTIN PICAZO MARTÍNEZ.



MÉXICO, D. F.

EXAMENES PROFESIONALES 2005.  
FACULTAD DE QUIMICA

m, 343562



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Prof. Leopoldo Rodríguez Reyes  
Vocal: Prof. Antonio Huerta Cerdán  
Secretario: Prof. Faustino Juárez Sánchez  
1er. Suplente: Profa. Rosa Elva Rivera Santillán  
2do. Suplente: Prof. Alfonso López Juárez

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

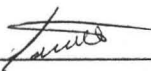
Laboratorio de Procesos de Separación y Concentración de Minerales  
Edif. D, Facultad de Química, UNAM.  
Laboratorio de Radiactividad Natural.  
Instituto de Geofísica, UNAM.

ASESOR DEL TEMA: **M. en C. Faustino Juárez Sánchez**



---

SUSTENTANTES: **TOMAS MORALES MARTÍNEZ**



---

**MARTIN PICAZO MARTÍNEZ**



---

A mis padres:

Reina y Francisco por darme la vida,  
el ejemplo de superación y el apoyo.

A mis hermanos:

Reina, Rosalía, Marcela, Francisco, Juan Manuel, Gil y Maricela  
por el apoyo y solidaridad.

A mi esposa, amiga y compañera:

María Elena por su amor, apoyo, comprensión y entusiasmo.

A mis hijos:

Alejandra y Martín por el aliento que me incentivo para terminar mi formación  
como profesionista.

A mis padres Ricardo y Sara por darme la vida el apoyo y ejemplo de superación.

A mis hermanos:

Cristina, Juan, Mario, Maria Del Refugio, Sofía, Ramona y Guadalupe, que en algún momento de mi formación como profesionista me ofrecieron apoyo y solidaridad.

A mi esposa, compañera y amiga:

Raquel por su amor, apoyo, comprensión y entusiasmo

A mis hijos:

América Berenice, Hugo Daniel, Dulce Sarahí, Ricardo Tomás y Lorena Pilar. Por la motivación que me ofrecieron para terminar mi formación como profesionista.

### **Reconocimiento**

A Faustino Juárez Sánchez, por su apreciable colaboración  
que nos brindo como asesor y amigo

A todos nuestros maestros y amigos por los invaluable conocimientos,  
sugerencias para la realización de esta obra.

## INDICE

CAPITULO I: INTRODUCCIÓN.....	2
Planteamiento del problema.....	2
Objetivo.....	2
Hipótesis.....	2
CAPITULO II: ANTECEDENTES.....	3
Arsénico (As).....	3
Silicio (Si).....	17
Microencapsulación con Silice.....	36
Precipitación.....	40
Vitrificación.....	40
Vitrificación In Situ.....	41
Vitrificación en planta.....	42
Area de estudio.....	44
CAPITULO III: DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	45
Material y Equipo.....	45
Procedimiento.....	47
Análisis de la muestra peletizada y vitrificada.....	57
Fabricación final de Pellets.....	59
CAPITULO IV.....	62
Análisis de Resultados y Conclusiones.....	62
Conclusiones.....	64
BIBLIOGRAFIA.....	65
Anexo 1.....	67

## **CAPITULO I: INTRODUCCIÓN.**

### **Planteamiento del problema.**

En el Municipio de Zimapan, Hgo., se encuentra una de las principales fuentes de arsénico, lo cual es un verdadero problema para la salud humana, ya que este elemento es altamente tóxico y toda la zona corresponde a un depósito natural de minerales de arsénico, por lo tanto la contaminación de los acuíferos y atmósfera esta totalmente impactada por este compuesto (Armienta, 1993).

Las técnicas de eliminación o fijación hasta el momento empleadas resultan deficientes por la alta movilidad de As, por lo que se requiere de un proceso que impida esta movilidad, este proceso es la estabilización por vitrificado.

### **Objetivo.**

Desarrollar un proceso de estabilización de As en los jales de minerales y lodos de sedimentación de plantas de tratamiento de agua, este proceso se enfoca a la formación y estabilización por compactación buscando con ello una remineralización (principios obtenidos en los Diagramas de Ellinham) y posteriormente, vitrificar del producto compactado.

### **Hipótesis.**

Dadas las propiedades de los silicatos en los minerales se puede establecer un proceso que permita controlar la movilización de un componente toxico como lo es el arsénico que se encuentra contenido en los minerales de las zonas de explotación, esto se puede llevar a cabo con un proceso de aglomeración y una vitrificación, si dichos procesos son llevados a cabo considerando el balance metalúrgico correspondiente y las condiciones de formación (presión y temperatura) adecuadas, se podrá obtener un material que contenga los desechos del jales y lodos de plantas de tratamiento, logrando de esta forma una inmovilización del principal componente que es el As.



## **CAPITULO II: ANTECEDENTES.**

### **Arsénico (As)**

Es un elemento semimetálico extremadamente venenoso. El número atómico del arsénico es 33. El arsénico está en el grupo 15 (o VA) del sistema periódico.

#### **Propiedades y estado natural**

Químicamente el arsénico se encuentra entre los metales y los no metales. Sus propiedades responden a su situación dentro del grupo al que pertenece (nitrógeno, fósforo, arsénico, antimonio y bismuto). El arsénico ocupa el lugar 52 en abundancia entre los elementos naturales de la corteza terrestre. Cuando se calienta, se sublima, pasando directamente de sólido a gas a 613 °C. Una de las formas más comunes del arsénico es gris, de apariencia metálica y tiene una densidad relativa de 5,7. Existe también una forma amarilla no metálica con una densidad relativa de 2,0. La masa atómica del arsénico es 74,92.

El arsénico se conoce desde la antigüedad. El elemento puro puede prepararse fácilmente calentando un mineral común llamado arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ). Otros minerales comunes son el realgar ( $\text{As}_2\text{S}_2$ ); el oropimente ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ); y el trióxido de arsénico ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ). El elemento puro se encuentra en la naturaleza ocasionalmente. El arsénico sustituye con frecuencia a algún azufre en los sulfuros, que son las menas principales de muchos de los metales pesados. Cuando se calcinan esos minerales, el arsénico se sublima y se obtiene como subproducto en forma de polvo en los tubos de la caldera.

#### **Aplicaciones**

El arsénico se usa en grandes cantidades en la fabricación de vidrio para eliminar el color verde causado por las impurezas de compuestos de hierro. Una carga típica en un horno de vidrio contiene un 0,5 % de trióxido de arsénico. A veces se añade al plomo para endurecerlo, y también se usa en la fabricación de

gases venenosos militares como la lewisita y la adamsita. Hasta la introducción de la penicilina, el arsénico era muy importante en el tratamiento de la sífilis. En otros usos médicos ha sido desplazado por las sulfamidas o los antibióticos. Los arseniatos de plomo y calcio se usan frecuentemente como insecticidas. Ciertos compuestos de arsénico, como el arseniuro de galio (GaAs), se utilizan como semiconductores. El GaAs se usa también como láser. El disulfuro de arsénico ( $As_2S_2$ ), conocido también como oropimente rojo y rubí arsénico, se usa como pigmento en la fabricación de fuegos artificiales y pinturas.

El arsénico es venenoso en dosis significativamente mayores a 65 mg, y el envenenamiento puede producirse por una única dosis alta, pero también por acumulación progresiva de pequeñas dosis repetidas, como, por ejemplo, la inhalación de gases o polvo de arsénico. Por otra parte, algunas personas, en concreto los que ingieren arsénico en las montañas del sur de Austria, han descubierto que el arsénico tiene un efecto tónico, y han desarrollado cierta tolerancia hacia él que les permite ingerir cada día una cantidad que normalmente sería una dosis fatal. Sin embargo, esta tolerancia no les protege contra la misma cantidad de arsénico administrada hipodérmicamente.

A menudo es importante contar con un test fiable que detecte la presencia de cantidades pequeñas de arsénico, porque el arsénico, aun siendo un veneno violento, es ampliamente usado y, por tanto, es un contaminante muy difundido. La prueba de Marsh, llamado así por su inventor, el químico inglés James Marsh, proporciona un método simple para detectar trazas de arsénico tan mínimas que no podrían descubrirse con un análisis ordinario. La sustancia a analizar se coloca en un generador de hidrógeno, y el arsénico presente se convierte en arsenamina ( $AsH_3$ ), que se mezcla con el hidrógeno. Si el flujo de hidrógeno se calienta mientras pasa por un tubo de vidrio, la arsenamina se descompone, y el arsénico metálico se deposita en el tubo. Cantidades mínimas producen una mancha apreciable. Utilizando la prueba de Marsh se pueden detectar cantidades tan mínimas como 0,1 mg de arsénico o de antimonio.

### La estructura molecular de arsenatos ( $\text{As}^{+5}$ ) y arsenitos ( $\text{As}^{+3}$ )

Los arsenatos tienen mayor capacidad de ionización debido a la presencia del doble enlace. La molécula que al perder el ión hidrógeno por la disociación, queda con carga negativa formando varios aniones según las ecuaciones:

$$pK_s = 2,2 \quad pK_s = 6,94 \quad pK_s = 11,5$$



En aguas con altos niveles de oxígeno, el ( $\text{As}^{+5}$ ) (como  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ) se vuelve estable, existiendo las especies antes mencionadas, en un rango de pH de entre 2 a 13.

pH	0 - 9	10 - 12	13	14
$\text{As}^{+3}$	$\text{H}_3\text{AsO}_3$	$\text{H}_2\text{AsO}_3^-$	$\text{HAsO}_3^{2-}$	$\text{AsO}_3^{3-}$
pH	0 - 2	3 - 6	7 - 11	12 - 14
$\text{As}^{+5}$	$\text{H}_3\text{AsO}_4$	$\text{H}_2\text{AsO}_4^-$	$\text{HAsO}_4^{2-}$	$\text{AsO}_4^{3-}$

### Estabilidad y predominio de las especies de arsénico variando los rangos de pH en el medio acuático.

Como resultado de la disociación del ácido arsenioso característico en aguas subterráneas con pH mayor de 7, el arsénico se pueden presentar en alguna de las siguientes formas:

$$pK_s = 9,2 \quad pK_s = 14,22 \quad pK_s = 19,22$$



Bajo condiciones reductoras, aún a pH por encima de 7 el arsénico se estabiliza en especies dominantes no iónicas.

Los arsenatos y arsenitos se disocian a un pH muy diferente. En un rango de pH entre 6,5 y 8,5 característico del agua natural, las formas predominantes de arsenato y arsenitos son:  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ;  $\text{HASO}_4^{2-}$ ; y  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ .

La principal vía de dispersión del arsénico en el ambiente es el agua. Aún si se considera la sedimentación, la solubilidad de los arsenatos y arsenitos es suficiente para que este elemento se transporte en los sistemas acuáticos. La concentración del arsénico en aguas naturales frescas es muy variable y probablemente depende de las formas de arsénico en el suelo local.

El Arsénico existe en dos formas primarias: orgánica e inorgánica. En aguas naturales se encuentra generalmente las formas inorgánicas. Se presenta en varios estados de oxidación, como semimetálico,  $\text{As(O)}$ , o en forma de iones como arseniato  $\text{As}^{+5}$ , arsenito  $\text{As}^{+3}$  y arsina  $\text{As}^{-3}$  (Cotton, 1986).

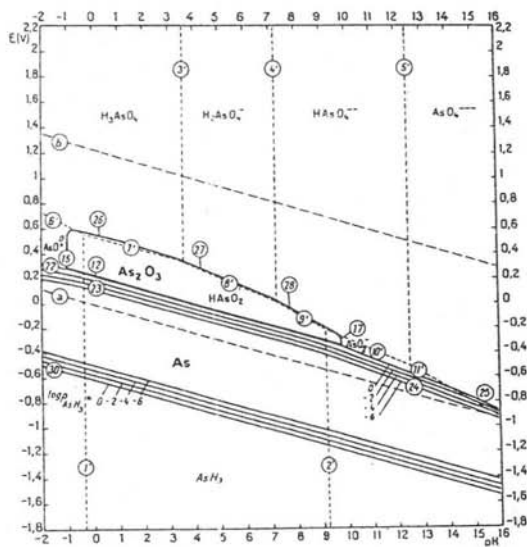


Figura 1. Diagrama de Pourbaix (Pourbaix, 1974)

La toxicidad del As se incrementa considerablemente con la reducción de su estado de oxidación de As (V) a As (III). La información termodinámica del As se resume en el diagrama pH –Eh, figura 1, que muestra las especies de As y su distribución en el agua a una concentración total de 10<sup>-5</sup> mol/l de As.

La eficiencia de los procesos de tratamiento del As, como intercambio iónico, electrodiálisis y ósmosis inversa, depende del grado de disociación del As. La constante de disociación para el As (V) es mayor en comparación con la del As (III), lo que justifica la oxidación del arsénico antes de su tratamiento.

A partir de estas tablas se deduce que el arseniato es encontrado frecuentemente en aguas superficiales, en condiciones aeróbicas, mientras que el arsenito ocurre con más frecuencia en aguas subsuperficiales o de pozo, o sea, en condiciones anaeróbicas. En el rango de pH de 4 a 10, el compuesto As (III) predominante es neutro (no posee carga), mientras que el arseniato, As (V), se encuentra cargado negativamente. La eficiencia de remoción del As (III) es mucho menor a la del As (V) debido a que este último tiene carga negativa (Pourbaix, 1974).

Los arsenitos se oxidan fácilmente a arsenatos con diferentes oxidantes. Entre los más utilizados se encuentran el cloro, tanto en forma de cloro gaseoso como en forma de hipoclorito de sodio, para los cuales la reacción tiene lugar casi de inmediato en el rango de pH de 6 a 10 cuando se aplica un mg/l de cloro libre en exceso del estequiométricamente requerido.

El hipoclorito de sodio se utiliza en plantas más pequeñas, ya que presenta mayor facilidad en su implementación en el sistema y en su operación, otros oxidantes químicos utilizados son el permanganato de sodio y el ozono. También se produce la oxidación catalítica en presencia de óxido de cobre, carbón activado y radiación UV, aunque tienen la desventaja de precisar un mayor tiempo de reacción.

La oxidación biológica se produce simultáneamente con la oxidación del hierro por la acción de la bacteria *Theobacillus Ferroxidans*, esta oxidación a temperatura ambiente es muy lenta, por lo que para lograr una mayor eficiencia se requiere controlar las condiciones de pH-Eh, ya que es bajo condiciones particulares con las que se logra una mayor eficiencia en la remoción del As.

Las tecnologías propuestas funcionan más efectivamente tratando arsénico de la forma As (V). El As (III), por su parte, puede convertirse mediante pre-oxidación a As (V). Tanto el cloro como el cloruro férrico y el permanganato de potasio han demostrado ser efectivos oxidantes del As (III), aunque la pre-oxidación con cloro puede crear concentraciones indeseables de subproductos de desinfección.

La coagulación de As (V) con sales de Al (III) y Fe (III) es un método reconocido como uno de los más eficientes para la remoción de arsénico. Las sales de hierro y aluminio se hidrolizan formando hidróxidos sobre los cuales el As (V) se adsorbe y coprecipita.

Es un proceso efectivo de remoción de As (V) de acuerdo a ensayos de laboratorio y planta piloto. El tipo de coagulante y dosis usada afectan la eficiencia del proceso. Entre altos o bajos rangos de pH, la eficiencia decae significativamente. El alumbre demostró una menor efectividad que el sulfato férrico. Actualmente, otros coagulantes están siendo ensayados.

El proceso de oxidación-coagulación es aplicable para aguas superficiales con alta turbiedad, donde además de As deben removerse otros contaminantes. En estos casos es justificable un tratamiento convencional que incluya: mezcla, floculación, sedimentación y filtración, donde la mayor parte de As se remueve durante la sedimentación.

La planta de tratamiento consiste de un estanque de ingreso, coaguladores y

filtros (primarios y secundarios). Se realizan los procesos de presedimentación, para la remoción de As particulado; aeración y precloración, para la oxidación del As a As (V); ablandamiento y coagulación, para la remoción de As soluble; sedimentación y filtración, para la remoción de As particulado.

La disposición de los barros creados por la floculación y precipitación de partículas contaminadas con arsénico aún es un problema, especialmente si los rellenos sanitarios cercanos no desean disponer de tal material.

En California se realizaron varios estudios en el que se utilizaron la coagulación convencional, que se realiza con sales metálicas, sulfato de aluminio o cloruro férrico, junto con polímeros catiónicos para mejorar los resultados. En la mayor parte de los casos se comprobó que el cloruro férrico es mucho más efectivo que el sulfato de aluminio. El porcentaje de remoción de arsénico suele ser independiente de su concentración inicial.

No siempre existe correlación entre la remoción de turbiedad y la remoción de As, sin embargo, para una buena remoción del arsénico es un prerrequisito una buena remoción de turbiedad.

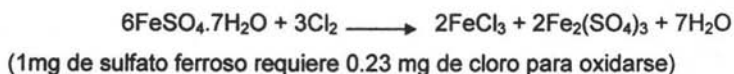
La remoción con sulfato de aluminio depende del pH. La mayor remoción de As (V) se obtiene para  $\text{pH} < 7,0$ , en cambio la eficiencia de remoción con cloruro férrico parece ser independiente del pH en el rango de 5.5 a 7.0. En fuentes subterráneas, donde el agua es de mejor calidad, el tratamiento convencional no es recomendable por la complejidad de la operación, la cantidad del coagulante, los volúmenes del lodo producido y el costo de la planta. En estos casos, por lo general, el intercambio iónico o la adsorción sobre la alúmina activada resultan más factibles (<http://www.ingenieroambiental.com.ar/informes/arsenico.pdf>.)

Estos procesos son altamente costosos aún para el tratamiento de pequeñas cantidades de agua, por lo que deben buscarse alternativas factibles de

aplicación en pequeños sistemas de abastecimiento. El coagulante principal es el sulfato ferroso heptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), por ser comparativamente más económico que otros. Los flocúlos generados son muy densos y sedimentan fácilmente, razón por la cual el tamaño de los tanques de sedimentación puede reducirse notablemente.

Se puede trabajar con aguas turbias, poco coloreadas, duras y que coagulen en un rango suficientemente amplio de pH, siendo como ventajas ante el sulfato férrico, su mayor solubilidad y que en presencia de aguas muy bicarbonatadas (arsenicales), queda menos cantidad de hierro en disolución.

Como oxidantes se emplea cloro o hipocloritos (para pasar de hidróxido ferroso que tiene poca capacidad de adsorción a hidróxido férrico) porque aseguran la completa oxidación y simultáneamente ayudan a la desinfección del agua. El sulfato ferroso con cloro va a formar una mezcla de cloruro férrico y sulfato férrico (caparrosa clorada):



El cloruro ferrico en presencia de agua se descompone por hidrólisis:



Formándose el hidróxido de hierro insoluble, responsable del proceso de adsorción.

Si al mismo tiempo se añade cal:



Por su parte el sulfato férrico reacciona de una de las dos formas:





O a expensas de los iones carbonatos ácidos presentes en el agua



A medida que se aumenta el pH del agua, la adsorción del As disminuye, indicando que una prealcalinización sería contraproducente. Esto está de acuerdo en primer lugar con el pH de coagulación del sulfato ferroso clorado que está comprendido entre valores de 6.5 y 8.0 a diferencia del sulfato ferroso que solo requiere valores de pH entre 9 y 11.

Por otra parte está demostrado que a valores de pH elevado la desadsorción del As por el coágulo de óxido de hierro hidratado es mucho más rápida. La corrección de pH del agua, siempre es preferible realizarla posteriormente a la coagulación dado que si se prealcalinizara, sería necesario, agregar una mayor cantidad de coagulante, ya que al aumentar el pH la adsorción de As por el coágulo de hidróxido de hierro disminuye.

(<http://www.ingenieroambiental.com.ar/infomes/arsenico.pdf>).

El uso de sulfato de aluminio es aplicable en aguas cuyas concentraciones de arsénico no sean muy elevadas, ya que la capacidad de adsorción del gel de hidróxido de aluminio es tres veces menor que la del gel de hidróxido de hierro y que coagulan bien con pH entre 5.0 y 7.5.

En el caso de aguas poco alcalinas es necesario el agregado de carbonato de sodio o cal. Aguas de escasa mineralización coagulan mejor entre pH de 5.7 a 6.6, las ligeramente alcalinas entre 6.4 y 7.2 y las muy alcalinas entre 7.2 y 7.8.

1- Sulfato ferroso clorado: Coagulante ampliamente eficiente en la corrección de aguas arsenicales, y que además es económico. Su rango de pH de coagulación esta entre 6.5 y 8 lo cual es apropiado en la mayoría de las aguas con contenido de arsénico, de origen subterráneo en su mayor parte y que por sus

características hacen innecesario cualquier tratamiento previo. La formación de coágulos fácilmente sedimentables permite la reducción de los tanques de sedimentación.

Trabajando con dosis entre 30 y 40 mg/L de sulfato ferroso clorado, eliminan totalmente el As a un pH de 7.5.

En caso de prealcalinizaciones, la dosis de cal no debe elevar el pH a más de 8 pues habría que aumentar demasiado la dosis de coagulante. Si bien la elevación del pH del agua no provoca redisolución del coágulo de hidróxido férrico, encierra el peligro de una cesión más rápida del As por envejecimiento del coágulo.

En todos los casos debe procederse a la filtración del agua coagulada, para evitar el contacto permanente con el coágulo sedimentado. El uso de este tipo de coagulante ofrece la ventaja que durante el proceso de oxidación del sulfato ferroso con el cloro, una sobredosis del cloro actuará simultáneamente como agente de desinfección.

Las dosis necesarias para eliminar o corregir aguas con valores de As de 2 y 3 mg/L no superan los 80 mg/L de coagulante si se tiene la precaución de trabajar a un pH apropiado, lo que evitará complicaciones de procesos de doble coagulación. Concentraciones elevadas de sulfatos y cloruros no influyen en la capacidad de adsorción del coágulo (<http://www.ingenieroambiental.com.ar/infomes/arsenico.pdf>).

2- El uso de sulfato de aluminio en ciertos casos resulta también apropiado para eliminar As. Tiene el inconveniente de que las dosis a utilizar son muy elevadas (100 mg/L)

El pH de coagulación para este tipo de procesos es demasiado bajo, siendo inevitable un proceso de postalcalinización de las aguas. Los coágulos de

hidróxido de aluminio son finos y difíciles de sedimentar.

3- La formación en el seno del agua de un precipitado de hidróxido de magnesio originado por la acción de las sales de magnesio con cal permite la eliminación del As.

La EPA aconseja el uso de unidades de coagulación/filtración para el tratamiento general de aguas, destacando que no se trata de un método aconsejable para tratar específicamente el As. Esto se debe principalmente a la preocupación por la disposición de los barros, que pueden entrar en la categoría de residuos peligrosos. Sin embargo, en general la concentración de As en ellos es inferior a la concentración límite de 5 mg/l de As (EPA), regulada por la ley, para considerarlos residuos peligrosos.

Esta técnica, en un rango de pH óptimo mayor a 10.5, permite remover un gran porcentaje de As para concentraciones de 50 g/L. De todos modos, bajar a niveles de 1 g/L puede resultar muy difícil usando este método por sí solo, por lo que este tipo de tratamiento debe ir acompañado de un tratamiento secundario para alcanzar esa meta.

Al igual que la coagulación/filtración, no es aconsejable para la remoción de As únicamente. De todas maneras, en caso de tratarse de establecimientos con problemas de aguas duras y exceso de inorgánicos, es una técnica aconsejable según EPA.

Los mecanismos que rigen la remoción de un contaminante (solute) por un sólido (sorbente) se determinan por las interacciones intermoleculares que existen en un sistema soluto-solvente-superficie.

La energía libre de adsorción es la suma de las energías químicas, electrostáticas y de solvatación o hidratación.

Los arsenatos coprecipitan o se adsorben sobre hidróxidos de hierro involucrando reacciones superficiales altamente específicas. La revisión bibliográfica muestra que la mejor adsorción de As (V) sobre  $\text{Al}(\text{OH})_3$  y  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  tiene lugar entre un pH de 4 y 7.

La superficie del hidróxido tiene un carácter anfótero, por lo que puede recibir y entregar protones. Se encuentra con carga neutra en su punto isoeléctrico, dependiendo por lo tanto su carga del pH del medio. Para la adsorción de aniones deberá estar cargada positivamente.

Como resultado de un estudio realizado en México por el Instituto Mexicano de Tecnología del Agua se concluyó que es sobresaliente la capacidad de los minerales con alto contenido de óxidos de hierro y manganeso (hematita, ferromanganeso y dióxido de manganeso) para remover arsenatos.

Se han obtenido resultados que muestran que el As se adsorbe mejor a los hidróxidos de hierro que a los de aluminio (alúmina). Los resultados obtenidos usando arena recubierta con óxidos de hierro son notables. No existe desorción significativa de hierro; sin embargo, su principal desventaja radica en la complejidad del procedimiento de acondicionamiento del medio. Para el diseño de las instalaciones se necesitan los datos fisicoquímicos del adsorbente para obtener el coeficiente de absorción del contaminante en estado de equilibrio con el adsorbente.

En una planta de tratamiento de adsorción/filtración se hace pasar un flujo de agua cruda por un filtro, que está recubierto con los compuestos adsorbentes, hidróxidos de metal. El filtro puede consistir de mallas metálicas u otra superficie inerte, como puede ser arena. Los dispositivos generalmente están patentados y no se conocen siempre los hidróxidos utilizados.

Es necesario regular el pH del agua cruda (el rango varía según el hidróxido utilizado) y oxidar el As (III) a As (V) con un oxidante. Luego el agua ingresa en la columna del filtro. Los hidróxidos metálico y su respectivo soporte, actúan simultáneamente como filtro y adsorbente.

Una vez alcanzada la capacidad máxima de filtración de la columna, se realiza un lavado y regeneración de los filtros. Los metales son removidos del filtro por un proceso de desorción inducido con pH. Para ello se hace pasar hidróxido de sodio (5%) por el lecho, seguido de ácido sulfúrico (1%).

El agua residual es conducida a un sedimentador. Los sólidos se asientan rápidamente y forman el lodo, cuyo volumen suele encontrarse en un 5% del volumen de regenerante utilizado. El líquido sobrenadante puede alcanzar distintas concentraciones de As según el tipo de las aguas utilizadas, estimándose una media de 0.02 mg/L de As.

Con esta técnica se logra la remoción de aproximadamente 75 % de As en aguas. Este valor depende de la frecuencia de regeneración. Para obtener los mejores resultados se realiza la filtración con dos o más filtros colocados en serie. Presenta la ventaja de trabajar en presencia de altas concentraciones iónicas de fondo, excepto en presencia de altas concentraciones de fosfatos, que reducen considerablemente la capacidad de adsorción del As. Se aconseja su uso para la remoción de As en aguas blandas, con alto contenido de sulfatos o cloruros, para las que no son efectivas otras técnicas.

Esta técnica también se trata de un proceso de adsorción/filtración, en la cual se utiliza hidróxido de aluminio. La alúmina activada es una forma granulada de óxido de aluminio que ha sido tratada térmicamente (calentamiento a 800°C), posee, según su proceso de producción, un área superficial de 200-300 metros cuadrados por gramo. Absorbe con gran eficiencia químicos inorgánicos. En el tratamiento de aguas para consumo se utiliza para la remoción de fluoruros,

arsénico, ácidos húmicos.

En el proceso de filtrado se hace pasar agua que contiene al contaminante a través de un cilindro o contenedor de alúmina activada. La alúmina adsorbe el contaminante y el agua tratada puede ser utilizada como agua de bebida.

Para que la adsorción sea efectiva es necesario reducir el pH a un rango óptimo. Al ser tratada con una solución ácida, la alúmina se carga positivamente y adsorbe selectivamente a los aniones en solución; en el caso del As, adsorbe a la especie  $H_2AsO_4$ .

La mayor capacidad de adsorción para el As se da en con pH entre 5.5 y 6.5. Para lograr el descenso del pH es necesario la adición de ácido, lo que lo hace un método problemático para sistemas pequeños, ya que debería supervisarse esta acción para no producir un cambio problemático en la química de las aguas (<http://www.ingenieroambiental.com.ar/informes/arsenico.pdf>).

Por otra parte, los dispositivos pueden acumular microorganismos, principalmente bacterias, por lo que el agua tratada puede presentar mayor concentración de microorganismos que el agua cruda si no se realiza una desinfección posterior.

La tecnología es efectiva cuando se trata agua con alta cantidad de sólidos disueltos (TDS). No obstante, fosfatos y el selenio, flúor, cloro y sulfato en menor medida, si se encuentran presentes en niveles altos, pueden competir por los sitios de adsorción. La presencia de iones calcio mejora la adsorción del As porque carga positivamente la superficie de la alúmina.

Por tratarse de un método muy selectivo hacia el As (V), esta fuerte atracción resulta en problemas para la regeneración, posiblemente llevando a una pérdida del 5 al 10% de capacidad de adsorción en cada marcha de tratamiento. El

contenedor de la alúmina debe ser sustituido periódicamente si no se la regenera.

Es importante determinar cuando la capacidad de remoción del contaminante ha sido agotada. Una vez que la alúmina ha absorbido la masa máxima de contaminante, el filtro tenderá a liberar contaminante en lugar de removerlo (<http://www.ingenieroambiental.com.ar/informes/arsenico.pdf>).

## **Silicio (Si)**

### **El Elemento**

El Si es el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre, después del Oxígeno. A diferencia del C, se encuentra siempre combinado, de forma casi exclusiva, con el oxígeno en forma de sílice, SiO<sub>2</sub> o de silicatos, constituyendo el 75% en peso de la corteza terrestre (Cotton, 1986).

Aunque el vidrio se conoce desde la antigüedad, 1500 a.C., el elemento no fue aislado hasta 1824 por Jöns Jacob Berzelius, químico sueco, quien lo denominó *silicium* (del latín *silix*, Pedernal, piedra dura).

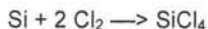
### **OBTENCIÓN**

El silicio se prepara por reducción de SiO<sub>2</sub> con C en un horno eléctrico (T>1500 °C). Se debe mantener un exceso de SiO<sub>2</sub> para evitar la formación de SiC. Es necesaria una corriente de miles de amperios:



Se obtiene Si fundido (T. f.= 1400°C). En el proceso se puede formar algo de SiC (carburo de silicio). El Si así obtenido no puede ser utilizado para sus aplicaciones en microelectrónica, para ello hace falta obtener Si ultra puro (pureza >99.11). El procedimiento para obtener este Si es el siguiente:

1) Preparación del  $\text{SiCl}_4$



2) Destilación fraccionada del  $\text{SiCl}_4$

3) Reducción con hidrógeno:



4) Purificación del Si. Fusión por zonas. El procedimiento consiste en calentar una barra del elemento en la proximidad de uno de sus extremos para lograr una zona de Si fundido. Como las impurezas son más solubles en el Si fundido, se concentran en esta sección. Desplazando la fuente de calor, se desplaza también lentamente la zona fundida, que arrastra consigo las impurezas.

El procedimiento puede repetirse tantas veces como convenga y al final se elimina el extremo impuro(Fig. 2).



Figura 2.-Refinación por zonas de silicio.

El Si es un elemento de color gris-azulado brillante, frágil y de aspecto metálico. Cristaliza en la red del diamante con una distancia Si-Si de 235.2 pm. Como el enlace Si-Si es más débil que el C-C es más volátil que el diamante no presenta alótropos.

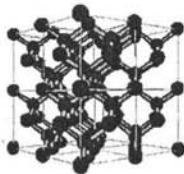


Figura 3.-Estructura cristalina de silicio



## REACTIVIDAD

El Si cristalino es, como el carbono, relativamente poco reactivo, excepto si se le calienta a elevadas temperaturas. A temperatura ambiente, el Silicio, como el aluminio, forma una ligera capa de óxido que lo protege de una ulterior oxidación. La oxidación por el  $O_2$  atmosférico (a  $SiO_2$ ) no es apreciable a menos que se le caliente al rojo; por encima de  $900^\circ C$  también con nitrógeno, fósforo y azufre. Los compuestos más importantes que forma el Si son el dióxido y los silicatos (Cotton, 1986).

Cuando se combina con el hidrógeno forma los silanos, compuestos gaseosos e inestables. Se puede combinar con el C para formar el carborundo,  $SiC$ , pero son necesarias temperaturas muy altas, del orden de  $2000^\circ C$ - $2600^\circ C$  (Fig.4).

Reacciona fácilmente frente al  $F_2$  incluso a temperatura ambiente, con los demás halógenos necesita temperatura un poco mayores, para dar los tetrahaluros correspondientes.

Reacciona con muchos metales de transición para formar siliciuros, semejantes a los boruros, con una gran variedad estructural y estequiométrica: desde el  $M_6Si$  al  $MSi_6$ .

No es atacado por los ácidos, excepto por el HF. Si se le calienta al rojo, el silicio es atacado por el vapor de agua o por el oxígeno formando una capa de  $SiO_2$ .

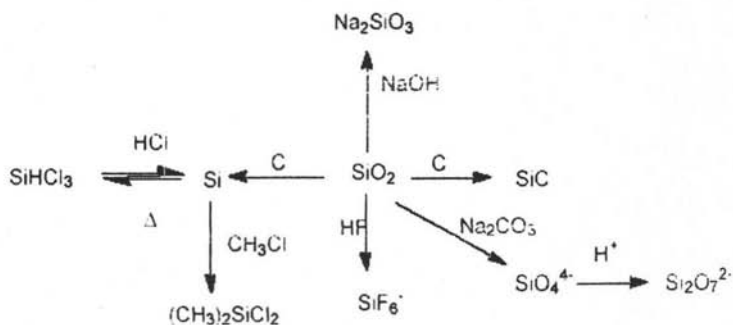


Figura 4.- Diversas reacciones de silicio

El silicio elemental tiene pocas aplicaciones, la mayor parte se destina a la fabricación de componentes electrónicos. Para este uso, hace falta disponer de Silicio ultra puro.

### SEMICONDUCTORES INTRÍNSECOS: Si Y Ge

Al hablar del diamante la diferencia energética entre la banda de valencia y de conducción es suficientemente elevada como para impedir una excitación térmica de los electrones a la banda de conducción lo que justifica su carácter de aislante eléctrico. Conforme descendemos en el grupo la separación energética (gap) entre la banda de valencia y la de conducción disminuye, por lo tanto, los electrones de la capa llena de valencia son térmicamente excitados a la banda vacía de conducción dando lugar a una cierta conductividad eléctrica (conductividad intrínseca) que aumenta con la temperatura (J. Chem., 1980).

Tanto el Si como el Ge son semiconductores intrínsecos, la conductividad de estos semiconductores intrínsecos puede ser aumentada agregando al cristal pequeñas cantidades de átomos vecinos en la T. P. B o Ga (con  $3e^-$  en la capa de valencia) o As (con  $5e^-$ ). La sustitución de átomos de Si por B o Ga (agregado) crea una vacante positiva en la banda (previamente llena) de

valencia. Así se obtiene lo que se denomina un semiconductor de tipo-p. Visto de otro modo, es como si se creara una estrecha banda de conducción vacía, próxima a la banda de valencia, que puede ser fácilmente accedida incrementándose la conductividad intrínseca del semiconductor.

De modo inverso, dopando Si o Ge con As se introducen electrones extra que no pueden ser aceptados por la banda de valencia (ya completamente llena), creándose una estrecha banda justo por encima de ella. Los electrones de esta nueva banda pueden ser fácilmente excitados a la banda de conducción. Se origina así un semiconductor de tipo-n (Fig. 5).

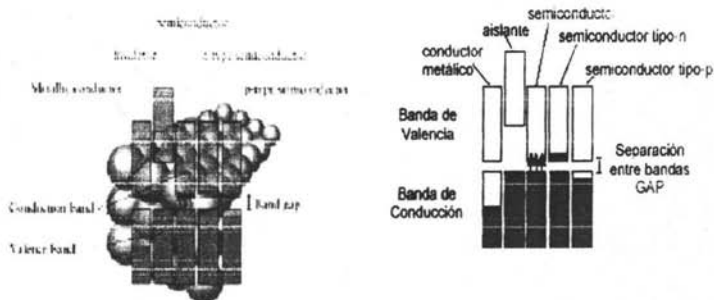


Figura 5.-Semiconductores intrínsecos

Tabla 1.-Separación entre banda para algunos elementos/compuestos.

Sustancia	C(diamante)	GaP	GaAs	Si	Ge	a-Sn
Gap(KJmol <sup>-1</sup> )	579	278	145	106	68	0

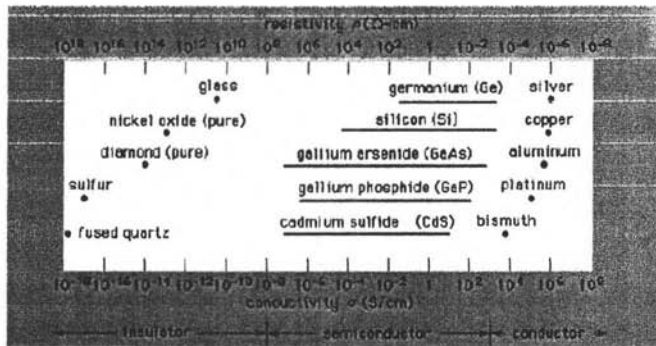


Figura 6.-Rango típico de conductividades para aislantes, semiconductores y conductores.

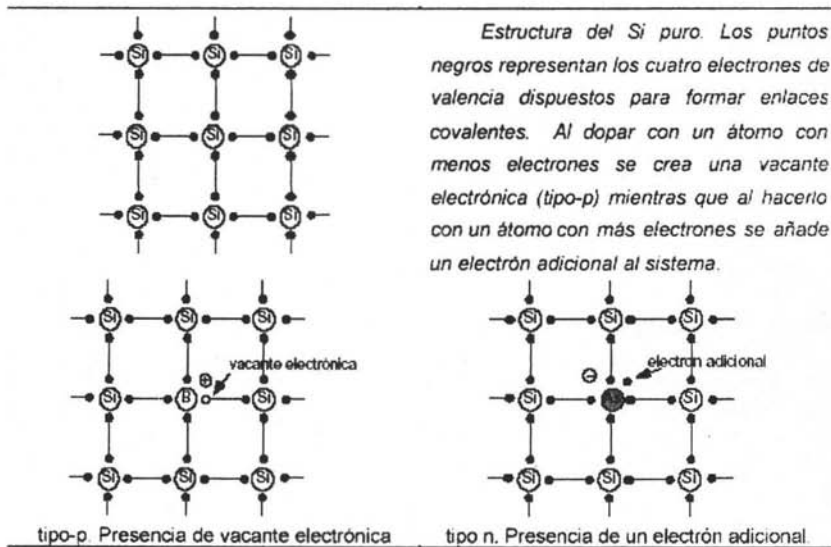


Figura 7.-Representación de mecanismo de vacancia y electrón adicional

Disponiendo un semiconductor de tipo-n y otro de tipo-p en contacto (unión p-n) creamos un dispositivo que conduce la electricidad preferentemente en una u

otra dirección (son los diodos semiconductores). Si el polo positivo de una batería se conecta al lado-p de la unión y el negativo al lado-n, la corriente fluye a través de la unión. Si la batería se conecta de forma opuesta, la corriente no atraviesa la unión. Esta propiedad de las uniones p-n se denomina *rectificación*. Los rectificadores de corriente (AC  $\rightarrow$  DC) se construyen mediante estos diodos(Fig.8):

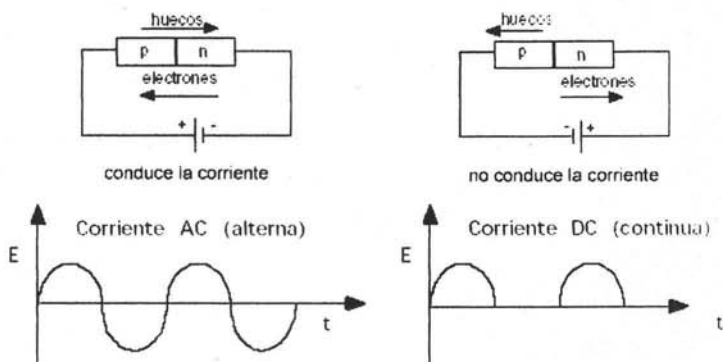


Figura 8.-Representación esquemática de un diodo rectificador.

Debido a que la radiación solar puede excitar los electrones en la banda de conducción, los semiconductores pueden ser utilizados para generar corriente eléctrica por radiación solar (Fig.9).

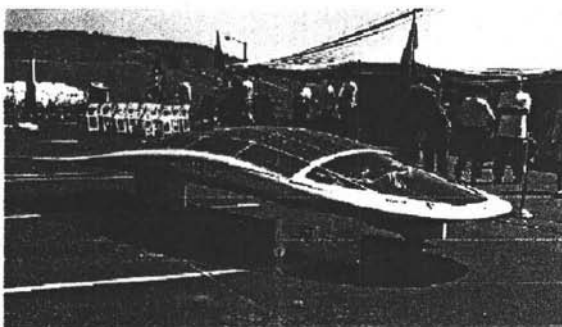


Figura 9.- Vehículo impulsado por energía solar.

## COMPUESTOS DE SI

Como el carbono, el silicio  $[\text{Ne}]3s^23p^2$  puede promocionar uno de sus electrones  $s$  a un orbital  $p$  y utilizar los cuatro orbitales  $sp^3$  semillenos para formar cuatro enlaces  $s$  tetraédricos. A diferencia del C puede acomodar más de cuatro pares de electrones en su capa de valencia.

Al ser más grande y menos electronegativo que el carbono, forma enlaces más débiles que éste con el hidrógeno. Con otros no metales, sin embargo el mayor carácter iónico del enlace con el Si dará lugar a enlaces más fuertes y cabra esperar que el Si forme sus enlaces más fuertes con los elementos más electronegativos: oxígeno, flúor y cloro.

## COMPUESTOS HIDROGENADOS: SILANOS

Los silanos son análogos estructurales a los alcanos (hidrocarburos saturados), sólo que mucho menos estables y más reactivos. La disminución de la estabilidad de los hidruros dentro del grupo, del C al Pb, se manifiesta en el hecho de que de los alcanos se han identificado cadenas de varias decenas de átomos; del de silicio y germanio sólo se han aislado hasta  $\text{Si}_6\text{H}_{14}$  y  $\text{Ge}_5\text{H}_{12}$  (aunque se han identificado algunos términos más), del estaño se conocen el  $\text{SnH}_4$  y  $\text{Sn}_2\text{H}_6$ . Del plomo sólo se han conseguido identificar trazas del  $\text{PbH}_4$ .

Tabla 2.-Energías de enlace

Enlace	Energía ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	Enlace	Energía ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
C-C	347	C-H	414
Si-Si	226	Si-H	318
Ge-Ge	188	Ge-H	289
Sn-Sn	151	Sn-H	251
Pb-Pb	-	Pb-H	205

Tabla 3.-Puntos de ebullición de hidruros del grupo IV

Hidruro		P.E. (°C)	Hidruro	P.E. (°C)	Hidruro	P.E. (°C)
SiH <sub>4</sub>	estable	-111.9	GeH <sub>4</sub>	-88.4	SnH <sub>4</sub>	-52
Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	descompone lentamente	-14	Ge <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	29		
Si <sub>4</sub> H <sub>8</sub>		53	Ge <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	110.5		
Si <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		108	Ge <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	179.9		
Si <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	descompone rápidamente					

### OBTENCIÓN

Se conocen los seis primeros compuestos de la serie Si<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>. Se obtienen bien por hidrólisis ácida de los siliciuros de magnesio:



La producción de monosilano tiene interés para la obtención, por descomposición térmica, de silicio puro destinado a la industria de microchips y transistores (Fig.10).



La mezcla de silanos así obtenida se puede separar por destilación fraccionada.

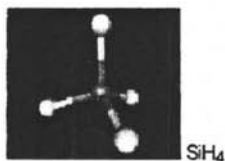


Figura 10.- Representación espacial de una molécula de monosilano

### REACTIVIDAD

Todos los silanos son sustancias muy reactivas, autoinflamables en el aire, que reaccionan explosivamente con los halógenos y se hidrolizan en presencia de trazas de agua formando sílice hidratada e hidrógeno.





Con los halógenos forman derivados halogenados como el  $\text{SiH}_3\text{Cl}$ .

El más sencillo de ellos, el monosilano, es también el más estable. Es un gas incoloro que descompone lentamente a  $250^\circ\text{C}$  y rápidamente a  $500^\circ\text{C}$  como consecuencia de la labilidad del enlace  $\text{Si-H}$ , es relativamente fácil sustituir estos por grupos orgánicos formando compuestos como el tetrametilsilano  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  que recuerdan de nuevo a los hidrocarburos. Las energías de enlace (Purcell y Kotz)(tabla 4).

Tabla 4.-Energías de enlace

X	E(X-C) $\text{kJ mol}^{-1}$	E(Si-X)
C	347	285
Si	285	222
H	413	318

$$E(\text{H-H})=434$$

En primer lugar, el enlace  $\text{Si-Si}$  es más débil que el  $\text{C-C}$ , y el  $\text{Si-H}$  también es más débil que el  $\text{C-H}$ . La estabilidad termodinámica de los silanos puede estudiarse (tabla 5) analizando la entalpía de la reacción de formación:



Tabla 5.-Enlaces

Enlaces rotos	Enlaces formados
4(X-X)	3(X-X)
1(H-H)	2(X-H)

Si hacemos un balance entálpico considerando los enlaces que se rompen y se forman, comprobaremos que en el caso de los silanos  $\text{DH}=20 \text{ kJmol}^{-1}$  mientras que en el caso de los alcanos es de  $-45 \text{ kJmol}^{-1}$ . Desde el punto de vista termodinámico esta mayor facilidad para la combustión está también justificada



por la formación de enlaces Si-O extraordinariamente fuertes.

Pero además de este factor termodinámico también se deben tener en cuenta los factores cinéticos. Tomemos como ejemplo el CH<sub>4</sub> y SiH<sub>4</sub>. Mientras el metano no reacciona fácilmente con el agua y necesita una llama para hacerlo con el oxígeno, el silano, prende rápidamente con aire sin necesidad de catalizador y reacciona violentamente con agua



La diferencia de reactividad entre alcanos y silanos la podemos atribuir, además de los mencionados factores termodinámicos a los siguientes factores cinéticos:

- Electronegatividad [C=2.5, Si=1.8, H=2.1]. Hace al Si vulnerable al ataque de nucleófilos:



- El mayor tamaño del Si favorece el ataque de otras sustancias
- La participación de los orbitales d del Si que pueden facilitar la formación de un estado de transición que disminuye la energía de activación de la reacción.

## COMPUESTOS HALOGENADOS

Los tetrahaluros de silicio son, si los comparamos con los silanos, compuestos más fáciles de preparar y de purificar. Son sustancias incoloras y volátiles. Pueden ser preparados por síntesis directa a partir de las sustancias elementales o, en el caso del SiF<sub>4</sub>, atacando SiO<sub>2</sub> con HF. En general los haluros de Si son más estables que los silanos de fórmula semejante.

Es posible obtener compuestos como el (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>, dimetildiclorosilano, que es un compuesto de partida para la síntesis de algunas siliconas. En los tetrahaluros (especialmente con los más electronegativos), el enlace Si-X es

muy polar y el silicio soporta una alta carga positiva parcial. Por ello, adicionan con facilidad iones haluro X para dar halo-complejos con índices de coordinación superiores a cuatro. Un ejemplo es la formación del anión hexafluorosilicato, que es muy estable (Fig.11):

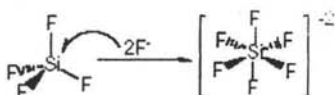


Figura 11.-Reacción de formación del anión hexafluorosilicato

Debido a ese comportamiento como ácidos de Lewis, muchos compuestos moleculares de silicio se hidrolizan con facilidad. Por ejemplo, el tetracloruro de silicio(fig.12) se hidroliza con facilidad, a diferencia del cinéticamente inerte  $\text{CCl}_4$ :

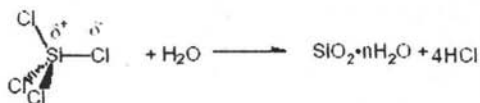
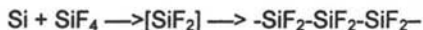


Figura 12.-Hidrólisis de tetracloruro de silicio

En los fluoruros y cloruros, el Si muestra su mayor tendencia a la catenación. Se pueden obtener cadenas poliméricas  $-\text{SiF}_2-$  y  $-\text{SiCl}_2-$  ( $n=16$  para F,  $n=6$  para Cl) haciendo reaccionar del tetrafluoruros o tetracloruros de Si con Silicio caliente:



Cuando el fluoruro polimérico se destila destructivamente al vacío, se obtienen varios polifluorosilanos:  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{F}_6$ ,  $\text{Si}_3\text{F}_8$ ,  $\text{Si}_4\text{F}_{10}$  (que han podido ser aislados) aunque se han detectado especies hasta de  $\text{Si}_{16}\text{F}_{34}$ .

Se conoce la serie de compuestos de fórmula:  $\text{SiH}_3\text{X}$ ,  $\text{SiH}_2\text{X}_2$ ,  $\text{SiHX}_3$

## COMBINACIONES CON OXÍGENO

Es en las combinaciones con el oxígeno donde el Si muestra su verdadera riqueza como elemento. Dado que el enlace pp-pp con el oxígeno es muy pobre, el silicio se enlaza invariablemente a través de 4 enlaces s (Fig.13). El ingente número de combinaciones en las que estos tetraedros pueden conectarse entre sí es la base la inmensa variedad de la química de silicatos.

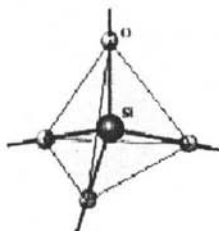


Figura 13.- Representación espacial de enlaces s de silicio y oxígeno

## DIÓXIDO DE SILICIO

El dióxido de silicio, también denominado sílice, merece una consideración especial porque se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza.

Sus propiedades contrastan fuertemente con las del  $\text{CO}_2$ . El C puede formar enlaces múltiples de tipo pp-pp; la molécula de  $\text{CO}_2$  es gas formado por molécula discretas con enlaces dobles  $\text{C}=\text{O}$  y cuya cohesión se debe a débiles fuerzas de dispersión. Al Si le es más ventajoso termodinámicamente formar cuatro enlaces de tipo s con el oxígeno. Por ello el  $\text{SiO}_2$  forma redes tridimensionales (enlaces covalentes sencillos extendidos)(fig.14) dando lugar a un compuesto con un alto punto de fusión ( $1660^\circ\text{C}$ ) y ebullición ( $2000^\circ\text{C}$ ).

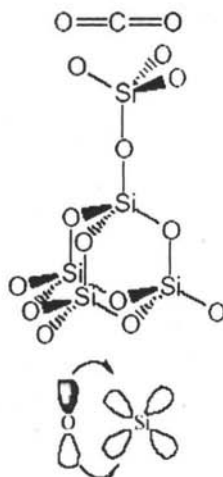


Figura 14.-Representación esquemática de enlaces covalentes sencillos extendidos

La extraordinaria fuerza del enlace Si-O se debe en parte a la posibilidad que tiene el Si de reforzarlo mediante interacciones del tipo  $d\pi-p\pi$ :

$$\begin{aligned}
 EE(C-C) &= 346 \text{ kJmol}^{-1} & EE(Si-Si) &= 222 \text{ kJmol}^{-1} \\
 EE(C-O) &= 358 \text{ kJmol}^{-1} & EE(Si-O) &= 452 \text{ kJmol}^{-1} \\
 \underline{EE(C=O) &= 715 \text{ kJmol}^{-1} & EE(Si=O) &= 590 \text{ kJmol}^{-1}} \\
 2E(C=O) &\sim 4E(C-O) & 2E(Si=O) &< 4E(Si-O)
 \end{aligned}$$

## POLIMORFISMO DEL $SiO_2$

Podemos encontrar a la sílice en forma amorfa en la que no hay orden a larga distancia y que se utiliza para la construcción de muchos aparatos de laboratorio debido a su inercia química.

Es inerte a ataques químicos excepto por el flúor, el HF y álcalis concentrados. El  $SiO_2$  cristalino es polimórfico. Se han descrito más de 22 fases y al menos 12

formas cristalinas diferentes. Las principales son el cuarzo, la tridimita y la cristobalita (Fig.15) Cada una de ellas adopta diferentes estructuras en altas y bajas temperaturas.

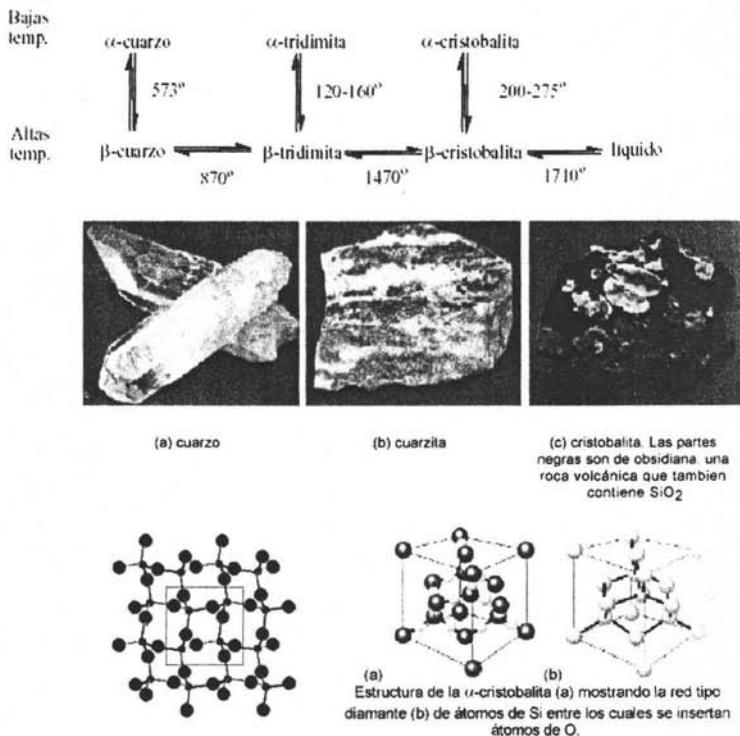


Figura 15.- Diferentes formas cristalinas alotrópicas de silicio

La forma más frecuente e importante es el cuarzo. El cuarzo puro es duro y transparente, funde a 1705°C.

#### EL SISTEMA SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. ÁCIDO SILÍCICO Y ESPECIES RELACIONADAS

El sistema SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O es extremadamente complejo y da lugar a numerosas fases y estructuras tanto cristalinas como amorfas. Por fusión del cuarzo

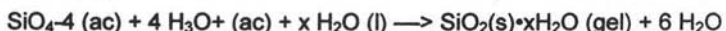
finamente pulverizado con carbonato sódico, potásico o hidróxido sódico, se obtienen silicatos alcalinos solubles en agua. Contienen junto a los iones ortosilicato  $\text{SiO}_4^{-4}$ , los iones  $\text{Si}_2\text{O}_7^{-6}$  y otros. Cuando se acidifica una de estas disoluciones de silicatos alcalinos, se solidifica al cabo de algún tiempo para formar una mezcla densa denominada "jalea".

Las moléculas de ácido formadas a partir de los grupos  $\text{SiO}_4^{-4}$ ,  $\text{Si}_2\text{O}_7^{-7}$ , etc., por aceptación de protones, se condensan en los ácidos polisilícicos que se estructura en cadenas o redes.

Por tanto, por deshidratación sucesiva del  $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  se pueden obtener por tanto diversas especies  $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ácido ortosilícico,  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ),  $\text{SiO}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  (ácido disilícico,  $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ ),  $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (ácido metasilícico,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ),  $\text{SiO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  (ácido metadisilícico,  $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) etc. el más importante de estos es el ácido ortosilícico. A  $\text{pH} > 3$  condensa rápidamente con eliminación de moléculas de agua, formando varios ácidos polisilícicos con enlaces  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$  y otros terminales  $-\text{Si}-\text{O}-\text{H}$ .

El número de estos últimos disminuye conforme pasa el tiempo. La reacción de polimerización lleva primero a la formación de partículas muy grandes que forman una dispersión coloidal (sol de sílice) y posteriormente (por la eliminación de moléculas de agua a la formación de un gel (gel de sílice).

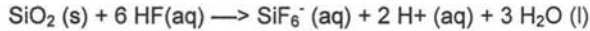
Este gel es una forma amorfa de  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  muy porosa de la que es posible eliminar el agua que contiene. Cuando una disolución de ortosilicato sódico se acidifica, en vez de obtener de nuevo el ácido ortosilícico, se obtiene el precipitado de gel de sílice:



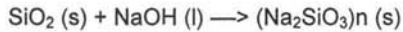
#### REACTIVIDAD DEL $\text{SiO}_2$

En cualquiera de sus formas cristalográficas, es muy poco reactivo. Es un óxido

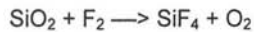
ácido y no reacciona con los ácidos. Sólo reacciona con el HF en una reacción que se utiliza a nivel práctico para *dibujar* sobre el vidrio:



Por ser un óxido ácido reacciona con bases aunque de forma lenta (por eso las disoluciones de NaOH no se deben guardar en botellas de vidrio). Reacciona mucho más rápidamente con el hidróxido sódico fundido formando silicatos



Reacciona también con el F<sub>2</sub>:



### Sistema Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>.

El primer estudio del diagrama de equilibrio de fases de este sistema, realizado por Morey, permitió la identificación de varias fases cristalinas binarias de boratos y de silicatos de sodio, además de una fase ternaria de composición Na<sub>2</sub>.B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub> (Fig.16). Pero la particularidad más interesante de este sistema, que presenta una elevada amplitud para la formación de vidrio en la región con

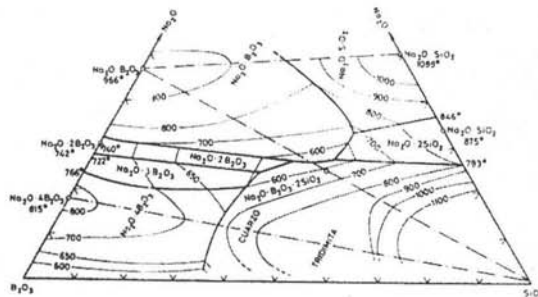


Figura 16.-Diagrama de equilibrio de fases (Fernández, 1991).

contenidos de óxido de sodio inferiores a aproximadamente 40 mol % de  $\text{Na}_2\text{O}$  (Fig.3), es su marcada tendencia a la invisibilidad de fases líquidas. Por esta razón ha servido de base de partida para el desarrollo de vidrios de tanto interés técnico como los ampliamente conocidos por sus de nominaciones comerciales **Vycor®**, **Pyrex®** y **Duran®**. La gran importancia práctica de estos vidrios reside principalmente en su elevada estabilidad química frente a los ácidos y en su bajo coeficiente de dilatación que les confiere una buena resistencia a los cambios bruscos de temperatura.

Las zonas de composición de ambos tipos de vidrio fueron delimitadas por Molchonova (fig.17). Ambas zonas quedan a su vez comprendidas dentro de la región de invisibilidad del sistema, la cual resulta dividida en dos partes aproximadamente iguales por la línea A correspondiente a las composiciones de los vidrios en que la anomalía bórica se manifiesta con mayor intensidad.

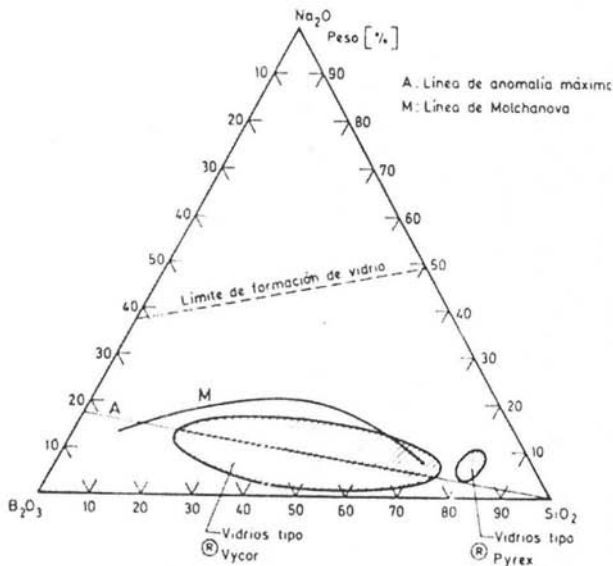


Figura 17.-Región de invisibilidad de fases vítreas en el sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$



## Cerámicas

El término cerámica describe materiales inorgánicos, mayoritariamente formados por elementos no metálicos, que pueden ser modelados a temperatura ambiente y cuya forma puede fijarse mediante tratamientos a alta temperatura. Sus propiedades son función no sólo de su composición química sino también de las condiciones de síntesis. Las cerámicas pueden clasificarse en cuatro grandes grupos:

- **Cerámicas convencionales:** utilizan sílice, arcillas (silicatos 2-D), feldespatos (silicatos 3D). Las propiedades dependen de los materiales de partida y del tratamiento térmico.
- **Cerámicas de óxidos metálicos:** polvos microcristalinos del óxido metálico ( $Al_2O_3$ ) se calientan justo por debajo del punto de fusión. En estas condiciones se produce el proceso de sinterizado.
- **Cerámicas no metálicas: (SiC):** El carburo de silicio se emplea principalmente como abrasivo, para deslustrar y tallar el vidrio, y en la fabricación de masas compactadas y ladrillos altamente refractarios.
- **Vitrocerámicas:** constituyen un puente entre las cerámicas convencionales y los vidrios. Se pueden definir como sólidos microcristalinos producidos por la desvitrificación controlada del vidrio y suelen contener generalmente un 50% de cristales por unidad de volumen. Entre sus propiedades está una excepcional resistencia al choque térmico, pueden por ejemplo ser calentadas al rojo y después ser enfriadas súbitamente con agua fría sin romperse lo que las hace ideales para la fabricación de superficies para cocinar.

## **Cementos**

Los aluminosilicatos forman una parte importante de los cementos. El cemento tipo Pórtland se obtienen por calefacción de la mezcla adecuada de calcita,  $\text{CaCO}_3$ , arena,  $\text{SiO}_2$  y arcilla (aluminosilicato) a  $1450\text{-}1600^\circ\text{C}$  en un horno rotatorio. Cuando el cemento se mezcla con arena y agua, fragua dando un sólido insoluble blanquecino de aspecto similar a las rocas de Pórtland (USA) (de ahí su nombre). Además se le añade un 2-5% de yeso,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  para ralentizar el fraguado ya que cuanto más lento es este proceso mayor es la fortaleza del producto final. El cemento Portland constituye el 70% de la producción mundial de cementos (Hinojosa, 1974).

## **Microencapsulacion con Silice**

**Klean Earth Environmental Company (KEECO)** ha desarrollado una tecnología de bajo costo y alta performance para la prevención y tratamiento de suelos y aguas contaminados con metales. La Microencapsulación con Sílice (**MES**) hace exactamente lo que implica su nombre – encapsula metales en una matriz de sílice microscópica, impermeable (esencialmente encerrándolos en partículas muy pequeñas, parecidas a arena) lo que evita que los metales migren o que de algún otro modo afecten negativamente la salud humana o al ambiente.

La contaminación ambiental por metales es un problema creciente y globalizado. La actividad industrial de distintos tipos ha descargado al ambiente metales en concentraciones muy peligrosas para los humanos y recursos naturales. A diferencia de otros contaminantes que pueden ser desintegrados en componentes inocuos a través de tratamientos químicos o térmicos, los metales no pueden ser destruidos – la mejor solución es aislarlos del contacto con organismos vivos. Desafortunadamente las tecnologías convencionales no han

tenido un buen desempeño en este aspecto. La solución a este problema mundial puede residir en uno de las sustancias más comunes, durables e inerte – la sílice.

La MES normalmente logra control de los contaminantes en un solo paso, sin la necesidad de tratamientos previos con productos químicos o filtración/floculación después del tratamiento. Sus componentes físico químicos incluyen una reacción exotérmica y ajuste de pH, seguidos de una reacción electrocinética y formación de hidróxidos que llevan a la encapsulación por sílice. Al contrario de los procesos de tratamiento convencionales, que se degradan en el tiempo, la cápsula de sílice MES continúa fortaleciéndose y apretándose, aislando así los contaminantes del ambiente, requiriéndose 1800 grados de temperatura o la acción del ácido fluorhídrico (HF) para destruirla.

La MES es una tecnología poderosa que ha demostrado trabajar efectivamente con metales pesados (tales como el cromo, cobre, plomo, mercurio y zinc) metaloides (tales como el arsénico) y radionúclidos (tales como el uranio). Puede aplicarse a riles, sedimentos, lodos, colas y otros sólidos complejos. Además de controlar los metales, la MES ha demostrado que reduce los sólidos diluidos (como los sulfatos) y ha degradado hidrocarburos (tales como gasolina y aceites combustibles) y otros productos químicos orgánicos a través de su proceso de oxidación de gran energía (KEECO, 1999).

## **Arena Sílica.**



**Figura 18.-Mina de arena sílica**

### **Generalidades sobre las arenas cuarzosas.**

El término arena, geológicamente se asigna a las sustancias minerales constituidas por agregados pétreos, cuyo diámetro varía entre 1/16 a 2 mm, no importando su composición química. La arena sílica es por lo tanto el material comprendido en ese rango granulométrico, pero cuya composición química la constituye íntegramente el cuarzo (bióxido de silicio,  $\text{SiO}_2$ ).

Los depósitos de arena sílica se originan por la erosión gradual de rocas del tipo de las areniscas, cuarcitas, granitos y riolitas, en donde la composición de sílice libre es abundante (Fig.18).

Las arenas cuarzosas para la elaboración del ladrillo refractario de sílice requieren una granulometría de 45% de agregados gruesos, 10% de tamaños medios y 45% de finos. Los retenidos de partícula en tamices corresponden a los siguientes: La especificación comparativa de ladrillos refractarios de semisílice y sílice con su equivalente en arcilla, es la siguiente:

Tabla 6.-Granulometría de arenas para refractarios

	Límites (%)	
Retenido por el tamiz de 6 mallas	13	9
De 6 a 20 mallas	28	17
De 20 a 60 mallas	11	25
De 60 a 120 mallas	14	11
Pasado por el tamiz de 120 mallas	34	38
	100	100

**Materias primas**

Tabla 7.-Composición de los vidrios comunes.

	Sílice	Sosa	Cal
Vidrio de ventanas	72,0 %	14,0 %	9,0 %
Vidrio para botellas	70,0 %	14,5 %	9,0 %
Vidrio para espejos	72,0 %	12,5 %	11,5 %

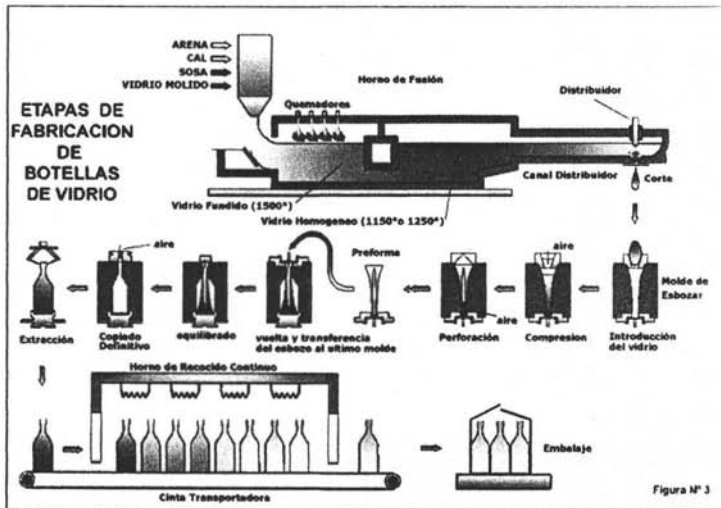
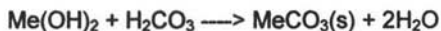


Figura 19.-Etapas de fabricación de botellas de vidrio

## Precipitación

Ciertos procesos de estabilización precipitarán los contaminantes del residuo resultando una forma más estable de los componentes dentro del residuo. Los precipitados tales como hidróxidos, sulfuros, silicatos, carbonatos y fosfatos son entonces contenidos dentro de la masa estabilizada como parte de la estructura material. Este fenómeno es aplicable a la estabilización de residuos inorgánicos tales como los barros de hidróxido de metal. Por ejemplo, los carbonatos de metal son típicamente menos solubles que los hidróxidos de metal. A un pH alto, la reacción para formar un carbonato de metal desde un barro de hidróxido de metal, es la siguiente:



Donde Me representa un catión metálico. La permanencia de la fijación de un metal como carbonato metálico depende, entre otras cosas, del pH. En este ejemplo, el carbonato metálico es bastante estable salvo en un pH bajo. Bajo condiciones fuertemente ácidas, el metal puede ser nuevamente disuelto y puede entonces liberarse para migrar como un soluto hacia el medio ambiente. Por esto, la evaluación de la eficacia de la estabilización debe considerar las condiciones ambientales presentes y futuras.

## Vitrificación

La vitrificación no requiere el agregado de reactivos pero es una técnica de estabilización. Los arqueólogos estiman que la humanidad ha estado fabricando vidrio por más de 7000 años. La vitrificación implica la fundición y fusión de materias a temperaturas normalmente en exceso de los 1600°C seguida por el rápido enfriamiento a una forma amorfa y no cristalina. La aplicación de la vitrificación en la gestión de residuos peligrosos ha sido explorada tanto como una técnica in situ y como una técnica en planta. Se considera a la vitrificación

como un procedimiento de solidificación y estabilización ya que convierte al residuo estructuralmente más estable con un potencial reducido para la migración de contaminantes al medio ambiente (<http://www.aidisar.org/ecodirsa5.html>).

### **Vitrificación In Situ.**

La vitrificación in situ fue propuesta y probada en la escala piloto para la remediación de suelos contaminados. En los procesos in situ, las temperaturas altas necesarias para fundir el suelo en una masa fundida se logran a través de la aplicación de corriente continua (<http://www.aidisar.org/ecodirsa5.html>).

Al fluir la corriente a través del suelo, se produce calor, fundiendo el suelo, al fundirse, se vuelve más conductivo y la masa fundida se vuelve un medio de transferencia de calor remitiendo a la masa fundida crecer. Se inicia el proceso entero utilizando una capa superficial de grafito y vidrio poroso que sirven como ruta de encendido.

Comúnmente, se emplean electrodos que ocupan un espacio de un máximo de 18 pies en un diseño rectangular. Una vez iniciado, la masa fundida crece hacia abajo y hacia afuera hasta una profundidad máxima de cerca de 30 pies para contener un total de masa fundida de 1000 toneladas.

El remanente resultante tiene una fuerte semejanza con el vidrio de obsidiana, que está formado por un proceso de vitrificación propio de la naturaleza, el suelo se funde a un porcentaje de 4 a 6 toneladas por hora dando una proporción de avance de fundición de 1 a 2 pulgadas por hora. Pero ¿qué es exactamente lo que les ocurre a los contaminantes durante el proceso? Al aumentar la temperatura, las materias orgánicas primero se evaporan y luego se tratan por pirólisis (se descomponen ante la ausencia de oxígeno) en componentes elementales. Los gases se mueven lentamente a través de la masa fundida (la que es bastante viscosa) hacia la superficie.

Una porción de los gases se disuelve en la masa fundida mientras una porción

se emite hacia el medio ambiente por encima de la masa fundida (eliminación de gases). Aquellos gases que son combustibles se queman en presencia de oxígeno cuando se produce la eliminación de gases, se reúnen todos los gases (se construye una capucha sobre el área que se está procesando) y se los trata para asegurar que se cumplan las normas de emisión de aire. Debido a la alta temperatura de fundición (1600°C a 2000°C), ninguna contaminación orgánica residual permanece en el remanente (el vidrio) (<http://www.aidisar.org/ecodirsa5.html>).

Los contaminantes inorgánicos se comportan de modo similar, algunos se descomponen mientras otros se disuelven o reaccionan con la fundición. Por ejemplo, los nitratos producen nitrógeno gaseoso (N<sub>2</sub>) y oxígeno (O<sub>2</sub>) la porosidad de los suelos puede variar sobre una amplia escala, pero es comúnmente en la escala del 20% al 40%, es decir, el suelo en su estado in situ es un material de tres fases con componentes sólidos, líquidos y gaseosos. Los líquidos y los gases componen el volumen de los vacíos.

El material fundido durante el proceso de vitrificación está en fase completamente líquida compuesta de sólidos fundidos como los líquidos originales y los gases se eliminan de este modo, cuando se produce el enfriamiento, existe una reducción del volumen neto.

### **Vitrificación en planta.**

El uso de suelos contaminados como materias básicas para la fabricación de vidrio (vitrificación) ofrece diversas ventajas como técnica de gestión de residuos peligrosos. La tecnología tiene el potencial tanto para tratar residuos peligrosos, especialmente suelos contaminados, como para producir un producto que puede ser usado (por ejemplo, como hormigón para caminos) (<http://www.aidisar.org/ecodirsa5.html>).

La tecnología emplea un horno para la fabricación de vidrio que opera a 1600°C. Una mezcla de encendido de vidrio reciclado, cenizas sueltas y piedra caliza se



utiliza para iniciar el proceso. El suelo contaminado se introduce entonces en el horno para las etapas de fundición y fusión que duran como mínimo 5 horas.

Para el producto de vitrificación in situ, las pruebas de lixiviado han demostrado que el vidrio es inerte. A pesar de los resultados de las pruebas, la acrecentada conciencia ambiental puede determinar que el producto sea utilizado en aplicaciones que limiten su distribución al público en general. Por ejemplo, se requieren cantidades importantes de relleno limpio para la cubierta diaria, bancales intermedios y capas de drenaje en la construcción y operación del relleno sanitario.

El uso del producto vitrificado en estas aplicaciones proveería un margen adicional de seguridad al proceso y preservaría nuestros recursos minerales para otros usos futuros, los residuos de asbesto también han sido tratados por medio de la vitrificación, estos, mezclados con restos de vidrios y otros aditivos para la fabricación de vidrio, se funden a 1400°C por aproximadamente 10 horas. Durante la fundición los asbestos se vuelven amorfos y se mezclan con otros silicatos, el vidrio resultante es no tóxico y se utiliza como un relleno de agregado en concretos.



### **CAPITULO III: DESARROLLO EXPERIMENTAL.**

#### **Material y Equipo.**

Mortero con pistilo de porcelana

Pipeta de 10 ml

Vaso de precipitados de 100 ml

Pizeta de 100 ml

Espátula de acero inoxidable

Caja petri de plástico

Placas rectangulares de asbesto de 10x15

Pinzas de cargar

Toallas de papel

Vasos de precipitados de 100 ml

Balanza analítica

Partidor de Jhones

Molino de bolas para laboratorio

Sacudidor de criba vibratoria

Juego de cribas Nos. 60,70,100,120,140,160,200.

Molde para formar pellets (Fig.22)

Prensa hidráulica (Fig.23)

Mufla

Guantes de asbesto

Pinzas para crisol

#### **Sustancias:**

Sílice

Bórax

Óxido de boro

Alúmina

Carbonato de sodio

Bentonita sódica

Carbonato de calcio

Agua destilada

Jales con un % de Arsénico

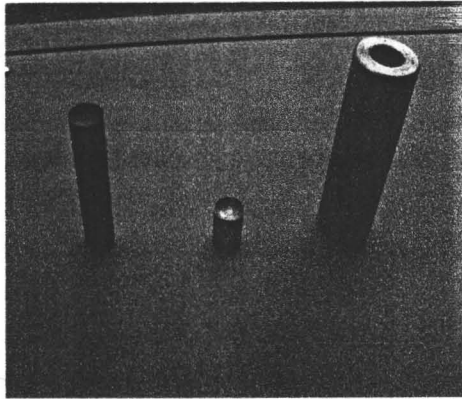


Figura 22.- Molde para formar pellets.

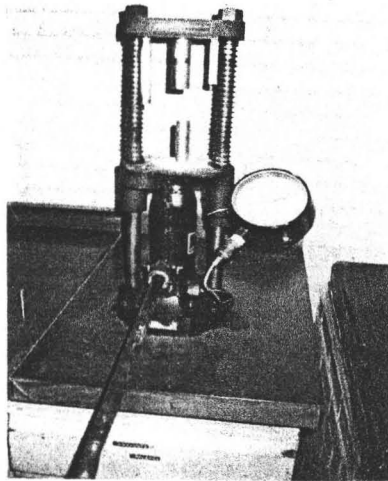


Figura 23.- prensa hidráulica

## Procedimiento

### Muestreo

Se tomaron muestras de los jales de las minas de Zimapán, Hgo. Ubicados dentro de la población, estos lugares de depósitos están a cielo abierto y sin aislamiento inferior lo cual puede favorecer la migración de los metales por lixiviación (Armienta, 1993).

El muestreo se llevó a cabo colectando muestras a diferentes profundidades cubriendo una profundidad total de 6 metros, estas muestras se mezclaron para tener una muestra compuesta representativa.

La muestra de jale se manejó de la siguiente forma: Se secó se determinó el contenido de humedad, la mitad de la muestra se guardó, al otro 50% se clasificó y se hizo un análisis granulométrico, posteriormente, se molió en el molino de bolas aproximadamente 25 minutos.

Se tomaron 100 g de muestra molida para realizar las pruebas de compactado juntos con otros agregados (bentonita, CaO, CaCO<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub>) y así poder formar los pellets.

Cálculo de humedad.

Peso muestra<sub>A</sub> = 4.135 Kg

Peso muestra<sub>B</sub> = 4.170 Kg

Después del secado

P<sub>A</sub> = 3.375 Kg

P<sub>B</sub> = 3.314 Kg

$$\% \text{ de humedad} = \frac{\text{Peso muestra}_B - P_B}{\text{Peso muestra}_B} \times 100$$

$$\% \text{ de humedad} = \frac{4.170 \text{ kg} - 3.314 \text{ Kg}}{4.170 \text{ Kg}} \times 100$$

% de humedad = 20.5%

El análisis se realizó en un tableta, preparada con 5g de muestra y 0.5g de cera-

C.

En la Tabla 8 se muestra el análisis semi-cuantitativo por FRX realizado a la muestra de Zimapán, Hgo.

Tabla 8.- Análisis de el jale de Zimapán, Hgo.

Composición determinada por FRX en %														
	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> t	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	ZnO	PbO <sub>2</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Jale	22.2	0.186	1.93	22.6	0.184	1.18	23.9	nd	0.432	0.185	24.8	0.797	0.137	0.84

ND=no detectado

El análisis se realizó en un tableta, preparada con 5g de muestra y 0.5g de cera-C. Análisis realizado en el laboratorio de FRX del Instituto de Geología, UNAM.

El análisis granulométrico se muestra en la Tabla 9, la gráfica de distribución de pesos en la Fig. 24 y la distribución granulométrica en la Fig. 25.

Tabla 9.-Análisis granulométrico de jales de llegada.

Malla	µm	Peso (g)	% Peso	% Ac. positivo	%Ac. negativo
60	250	33.6	8.32	8.32	91.68
70	212	20.1	4.97	13.29	86.71
100	150	106.4	26.34	39.64	60.36
120	125	53.9	13.34	52.98	47.02
140	105	73.2	18.12	71.1	28.90
200	74	75.5	18.69	89.79	10.21
Pan		41.1	10.19	99.97	0
total		403.8			

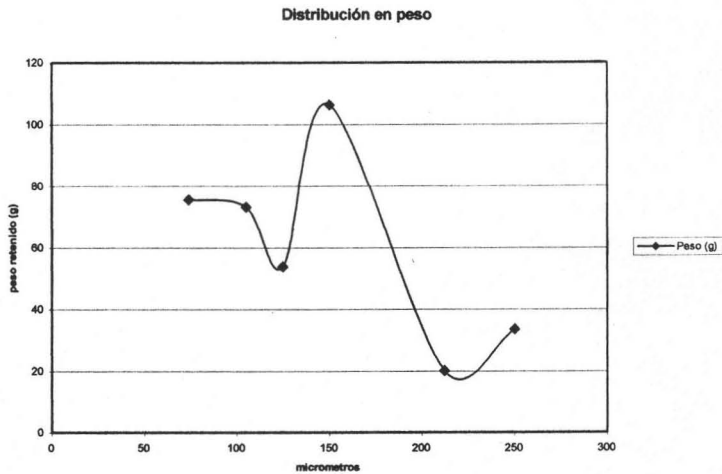


Fig. 24.- Distribución de peso en el jale de Zimapan, material de llegada.

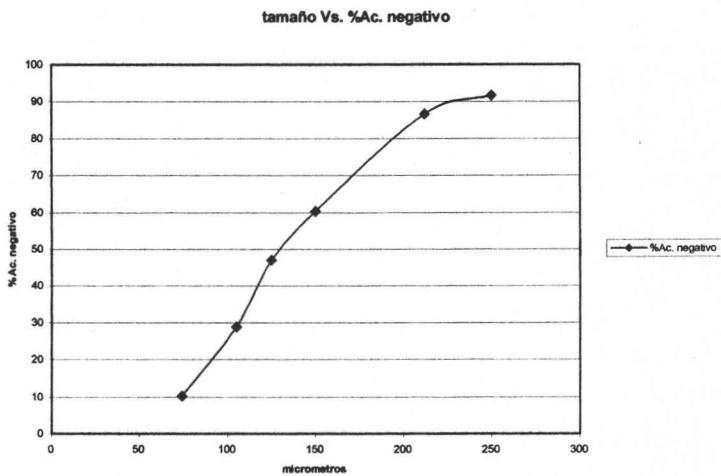


Fig. 25.- Distribución de tamaños de partículas en el jale de Zimapan, material de llegada.  
Se toman 1000 g para molienda durante 25 minutos en un molino de bolas para

laboratorio.

Después de extraer el producto de la molienda se pasa por un partidor de Jones y se toma la mitad para su clasificación dando los siguientes resultados.

Tabla 10.-Análisis granulométrico después de molienda.

Malla	$\mu\text{m}$	Peso (g)	% Peso	% Ac. positivo	%Ac. negativo
60	250	27.9	5.13	5.13	94.87
70	212	56.8	10.45	15.58	84.42
100	150	140	25.76	41.34	58.66
120	125	103.7	19.08	60.42	39.58
140	105	81.5	14.99	75.41	24.59
200	74	42.5	7.82	83.23	16.77
Pan		91	16.74	99.97	0.03
total		543.4			

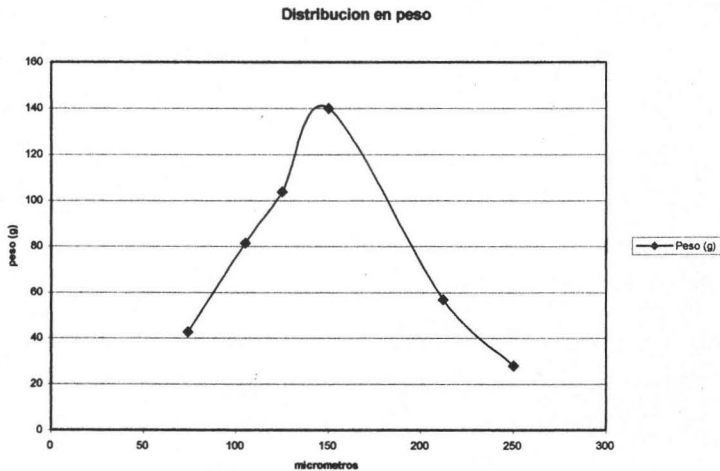


Fig. 26.- Distribución de peso en el material molido.



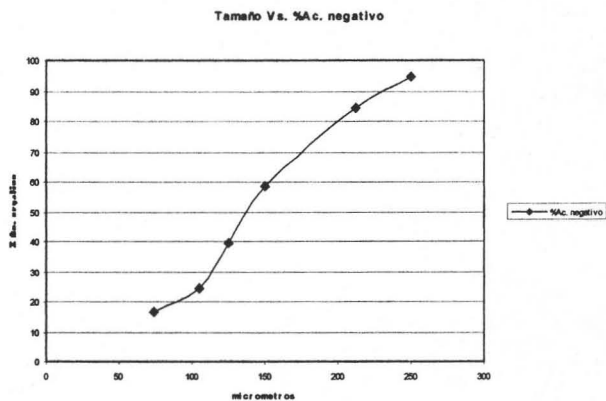


Fig. 27.- Distribución de tamaños de partículas material molido.

Para la fabricación de los pellets se consideró que el material tuviese las propiedades de una cerámica, en particular como una arcilla, sin embargo el jale no tiene dichas propiedades, por tal motivo hizo un ajuste metalúrgico y se agregaron otros componentes. A continuación se presentan las pruebas que se realizaron.

#### Condiciones de operación

P = 300 kg/cm<sup>2</sup>

T = 130 °C.

Tabla 11. Composición de las mezclas de jale con aglutinante.

Prueba	Bentonita	% Peso		
		Jale	SiO <sub>2</sub>	CaO
1	40	35	10	15
2	35	35	10	15
3	35	35	15	15
4	30	40	15	15
5	40	35	10	20
6	20	45	15	20
7	18	46	16	20

El resultado de las pruebas con bentonita enlistadas en la tabla 11 es el siguiente.

Se encontró que un 20% de bentonita para la mezcla final fue la adecuada. Ya que permitió manipular el material y adquiere una mejor compactabilidad.

Después que la mezcla hubo adquirido las propiedades antes descritas, el siguiente objetivo fue determinar el porcentaje de agua necesaria para darle plasticidad.

Se elaboró la mezcla de sustancias para formar los pellets, se le agregó un 35% de agua y coloco la mezcla en el molde, con la prensa hidráulica se comprimió a con una presión aproxima de  $150 \text{ kg/cm}^2$  (145 atm) (Fig.28), con esta mezcla los pellets mostraron fracturamiento al retirarse del molde, probablemente debido a la cantidad de agua. La mezcla de arcilla mostró una condición plástica no adecuada.

Se decidió disminuir el contenido de humedad a aprox. 20% en relación al peso de la mezcla. Con este contenido de humedad se pudo desmoldar mejor pero presentó problemas cuando se secó en el horno el pellet mostró agrietamiento en la pieza.



Figura 28.- prensa donde se muestra la presión a la que se somete el pellet ( $150 \text{ Kg/cm}^2$ ).

Con un 15% de humedad, la mezcla se comporto mejor solo el 2 de 5 pellets se agrietaron. Finalmente con un 12 % de humedad, se pudo desmoldar sin problemas y no se presento agrietamiento cuando secaron.

## Vitrificado.

Posteriormente a los pellets fabricados se les hizo el vitrificado por inmersión con los siguientes componentes:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgCO}_3$  y  $\text{K}_2\text{CO}_3$  disueltos en agua para crear un material que se adhiriera.

Posteriormente ya cubiertos se llevan a la mufla calentando gradualmente para obtener un vidriado. Según lo reportado en la bibliografía, esta mezcla debía obtenerse a una temperatura comprendida entre  $800^\circ\text{C}$  y  $1000^\circ\text{C}$ .

Realizamos varias pruebas sabiendo que el bórax y los carbonatos son fundentes, bajan el punto de fusión y hacen la mezcla mas fluida.

En la tabla 12.- se muestra la variación en peso que se hizo en las primeras pruebas.

Tabla 12. Variación de pesos empleados en las pruebas.

% Peso			
Bórax	$\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{K}_2\text{CO}_3$
13.84	78	7	1.16
14.5	75	9	1.5
21	72	6	1

Los pellets que se obtuvieron con la mezcla que muestra la tabla 12, presentaron poros y sílice granulada en la superficie.

En la siguiente prueba, se cambiaron algunas sustancias y se agregó  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , para mejorar las propiedades químicas del vitrificado. La composición se muestra en la tabla 13.

Tabla 13.- Composición con alúmina.

% Peso				
$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{CaCO}_3$	MgO
73.35	7.33	4.82	9.65	4.95

Los pellets así recubiertos se sometieron a pruebas de lixiviación en un vaso de precipitados con 100 mL de agua en agitación constante por 24 horas. Se observó que la masa interna se disolvía e incluso la capa vítrea se fracturaba.

En la siguiente tabla se muestra la adición de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y se detalla el cálculo de porcentajes de todas las sustancias implicadas en la fabricación del vitrificado para esta prueba.

Para fundir esta mezcla se requiere una temperatura mayor a  $1000^\circ\text{C}$  como resultado de esto se funde la capa al igual que los pellets (Fig. 29).

Tabla 14.- Composición de prueba con carbonatos.

	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{CaCO}_3$	$\text{MgCO}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$
factor	0.349	0.340	0.311	0.40	0.68	2.38
gramos	1.90	1.7	1.3	2.04	2.38	7.14
% en peso	11.5	10.3	7.89	12.39	14.45	43.37

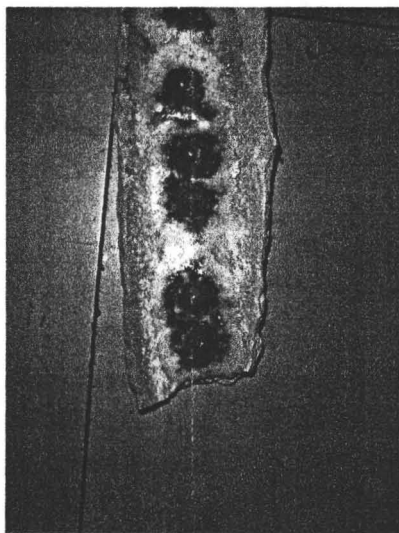


Fig. 29.- Prueba con carbonato de sodio

$$\text{PM Na}_2\text{CO}_3 = 106 \text{ g/mol} \times 0.349 = 36.99 \text{ g/20} = 1.90 \text{g Na}_2\text{CO}_3$$

$$\text{PM C}_2\text{CO}_3 = 100 \text{ g/mol} \times 0.340 \text{ } 0.540 = 34.9\text{g/20} = 1.70\text{g Na}_2\text{CO}_3$$

$$\text{PM MgCO}_3 = 84 \text{ g/mol} \times 0.340 = 26.124\text{g/20} = 1.3\text{g MgCO}_3$$

$$\text{PM Al}_2\text{O}_3 = 102 \text{ g/mol} \times 0.4 = 40.8\text{g /20} = 2.04\text{g Al}_2\text{O}_3$$

$$\text{PM B}_2\text{O}_3 = 70 \text{ g/mol} \times 0.68 = 47.6 \text{ g /20} = 2.38\text{g B}_2\text{O}_3$$

$$\text{PM SiO}_2 = 605\text{g/mol} \times 2.38 = 142.8\text{g/20} = 7.14 \text{ SiO}_2$$

---

$$\Sigma 16.46$$

$$\% \text{ peso Na}_2\text{CO}_3 = 1.90 \text{ g/16.46g} \times 100\% = 11.5\% \text{ Na}_2\text{CO}_3$$

$$\% \text{ peso CaCO}_3 = 1.7 \text{ g/16.46g} \times 100\% = 10.3\% \text{ CaCO}_3$$

$$\% \text{ peso MgCO}_3 = 1.3 \text{ g/16.46g} \times 100\% = 7.89\% \text{ MgCO}_3$$

$$\% \text{ peso Al}_2\text{O}_3 = 2.04 \text{ g/16.46g} \times 100\% = 12.39\% \text{ Al}_2\text{O}_3$$

$$\% \text{ peso B}_2\text{O}_3 = 2.38\text{g/16.40g} \times 100\% = 14.45\% \text{ B}_2\text{O}_3$$

$$\% \text{ peso SiO}_2 = 7.14\text{g/16.46g} \times 100\% = 43.37\% \text{ SiO}_2$$

Siguiente prueba de vitrificación

Con la composición que se indica en la tabla 15 se preparó la mezcla y se metió a la mufla.

Cocido a 950°C se obtiene un vidrio brillante, transparente.

Finalmente se obtuvo la mezcla adecuada.

Tabla 15.-Composición de vidrio basado en el diagrama de fases (figura 1).

%SiO <sub>2</sub>	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%Na <sub>2</sub> O
51.6	2.5	30.6	15.3

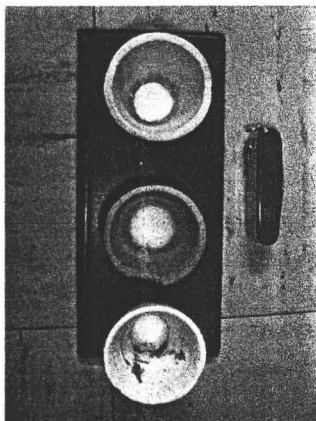


Fig. 30.- Mezcla de componentes para vitrificado.

El siguiente paso es la aplicación del material para vidriado. esto se hizo después de sacar el pellet en el horno, se aplicó a este la mezcla de vidriado, las pruebas para obtener el procedimiento adecuado se indican a continuación:

Después de sacar el pellet en el horno se le aplica la mezcla para vidriado.

1ª Prueba. Se preparó una solución con la mezcla y 40g de agua y 100 de mezcla para vidriado, se aplica al pellet posteriormente se mete al horno aumentando la temperatura de 100°C a 950°C.

Se observó una aparente disolución del pellet cuando se sumerge en la solución de vidriado y cuando es retirado del horno se observa que no es uniforme pues se oscurece hacia la parte inferior del pellet.

2ª Prueba. Se preparó una solución con la mezcla y 35g de agua y 100g de mezcla para vidriado, se aplica a los pellets después se hacen rodar sobre

mezcla seca para que se adhiriera mas mezcla vitrificante con el fin de hacer mas gruesa la capa posteriormente se meten al horno aumentando la temperatura de 100°C a 950°C.

Se observo poca adherencia pues la mezcla en todos los pellets se desprende cuando aumenta la temperatura la mezcla crepita y salta de la superficie de los pellets.

3a Prueba. Se preparó una solución con la mezcla y 35g de agua y 100g de mezcla para vidriado, se aplica al pellet posteriormente se mete al horno aumentando la temperatura de 100°C a 950°C.

Se observó mejor adherencia pero la capa no es uniforme se ha escurrido la mezcla quedando una capa delgada en la parte superior.

4ª Prueba. Se preparó una solución con la mezcla y 20g de agua y 100g de mezcla para vidriado, se aplica al pellet posteriormente se mete al horno aumentando la temperatura de 100°C a 950°C.

Obtenemos pellet con capa uniforme de aproximadamente 1 mm de espesor.

### **Análisis de la muestra peletizada y vitrificada**

La muestra que se encuentra cubierta con el material de vidriado se colocó en una vaso de precipitados con 100 mL de agua para observar si existe disolución mediante agitación continúa durante 48 horas.

También se colocaron en un medio básico (0.1N NaOH) y en un medio ácido (0.1N de HCl), así como en un medio neutro con agua ultra pura, después de esta agitación se hizo la determinación de As por Generador de Hidruros acoplado a AA. En la figura 31 se muestran los resultados obtenidos.

### Detalles Analisis

Nombre Analisis: Analisis 18 16/06/2004  
 Nombre Operador: ADMINISTRATOR

Espectrom.: Serie M GE602131 v1.20

Elemento(s)  
 As

Información Lámp  
 n° de Serie  
 s96866

mA Horas  
 2352

Horas Lámp. Dauteno: 275.73

### Parámetros Espectróm. - As

Elemento: As  
 Long. onda: 193.7nm  
 Corrección Fondo: D2  
 Tipo Señal: Continuo  
 Tiempo Medida: 4.0sg  
 Usar Test RSD: No

Modo Medida: Absorbancia  
 Ronda: 0.5nm  
 Alta Resolución: Apagado  
 Re-muestras: Ráido  
 Modo Rechazo Datos: No  
 Corriente Lámp.: 15%  
 Optimizar Parámetros Espectrom.: No  
 Nº de Re-muestras: 3

### Parámetros Líama - As

Tipo Líama: N2O-C2H2  
 Toma del Nebuliz.: 4sg  
 Altura Mechero: 7.8mm

Flujo Combust.: 4.0L/min  
 Estabiliz. Mechero: 0min  
 Optimiz. Altura Mechero: No  
 Oxidante Auxiliar: Apagado  
 Optimiz. Flujo Combust.: No

### Parámetros muestreo - As

Muestreo: Ninguna

### Parámetros Calibrac. - As

Modo Calibrac.: Normal  
 Unidades Concentrac.: mg/L  
 Límites Exceso Curvatura: -10% a +40%  
 Estándar Maestro: 40.0000  
 Estándar1: 2.0000  
 Estándar2: 3.0000

Ajuste Lineal: Curva Segmentada  
 Unidades Escala: mg/L  
 Re-escalar Límite: 10.0%  
 Usar Calibr. Almacenada: No  
 Factor Escala: 1.0000  
 Acción Fallida: Señalizar y continuar

### Parámetros QC - As

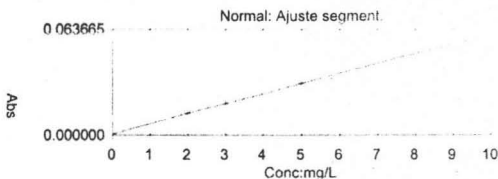
Test  
 std 0.3 mg/L  
 Conc.: mg/L  
 1.0000

Límites  
 90.0 hasta 110.0%  
 Acción  
 Continuar

Repetir  
 Continuar Siguiente Elemento

### Result. Disolución - As

Min Curvatura: 0%  
 Max Curvatura: 4%  
 Conc. Característica: 0.6998



ID Muestra	Señal Abs	Rsd %	Conc. mg/L	Conc. Corregida mg/L
As Blanco	0.0005	>99	0.0000	
As Estándar 1	0.0131	5.0	2.0000	
As Estándar 2	0.0189	2.3	3.0000	
As Estándar 3	0.0312	0.9	5.0000	
As Estándar 4	0.0607	0.4	10.0000	
As agua	0.0016	19.7	0.3325 C	0.3325 C
As T As 1	0.0010	38.9	0.0854	0.0854
As T As 2	0.0010	27.6	0.0737	0.0737
As T AS 3	0.0007	24.7	0.0355	0.0355
As std 0.3 mg/L	0.0163 T	3.1	2.8941 T	2.8941 T

Figura 31.-Resultado de análisis químico de disolución de pellets.

Donde

- As T As1: Medio ácido**
- As T As2: Medio básico**
- As T As3: Medio neutro**



## Fabricación final de Pellets

A partir de los diagramas de la figura 1, 16,17 y 27 se procedió a hacer muestras de los jales con los reactivos en las proporciones adecuadas según la composición del pellet deseado, el procedimiento se muestra en el diagrama de flujo (Fig. 32).

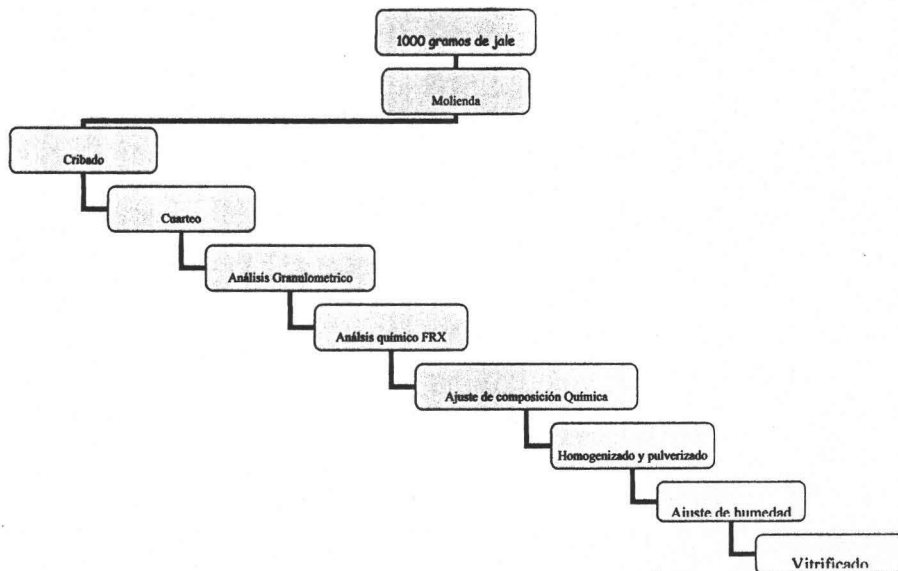


Figura 32.- Diagrama del flujo del proceso de producción de pellets vitrificados.

Con el apoyo de los diagramas de Ellingham, se pudo encontrar las condiciones de presión de 145 atm y  $T = 25^\circ\text{C}$ , que de acuerdo a la figura 1, se tiene una fase de arsénico estable en solución con  $E = 0.3\text{ V}$ , lo anterior son las condiciones de trabajo encontradas para la estabilización del Jale.

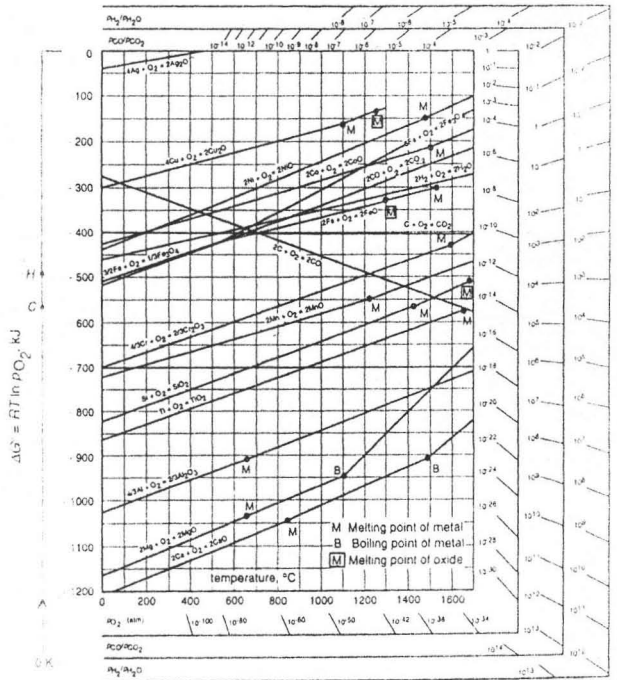


Fig. 33 .- Diagrama de Ellingham

Moldeo de los pellets.

Para desarrollar los pellets, se procedió al diseño y fabricación de los moldes y contenedores en acero inoxidable, el molde se muestra en las Fig. 34 y 35.

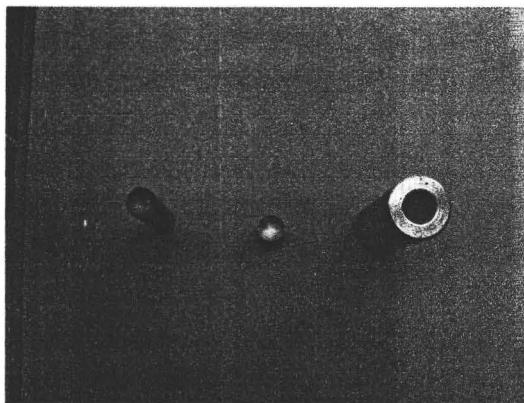


Figura 34.- molde para fabricación de pellets

Para elaborar el pellet, se toma la mezcla y se agrega un 12% de agua, la mezcla húmeda se coloca en un molde de cavidad esférica.

El molde con la mezcla húmeda en su interior se coloca en una prensa hidráulica y se aplica presión sobre ella hasta  $150 \text{ Kg/cm}^2$ , se libera la presión y se abre el molde para sacar el pellet esférico.

El pellet así obtenido es colocado en una mufia para su secado a temperatura de  $120^\circ\text{C}$  por un tiempo de una hora, posteriormente al pellet seca se le aplica un baño de una solución (51.6% sílice, 2.5 % alúmina, 30.6 % bórax, 15,3 carbonato de sodio) para obtener un vidriado uniforme aproximadamente de 1 mm de espesor.

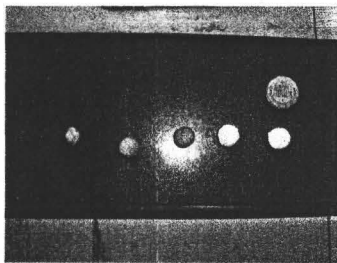


Figura 35.-Formación de cubierta de vidrio sobre el pellet

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## **CAPITULO IV**

### **Análisis de Resultados y Conclusiones**

Pruebas para obtener una mezcla con bentonita que cumpla las condiciones óptimas.

En las primeras pruebas (tabla 11) para obtener la mezcla con capacidades de aglomeración se observaron buenos resultados, sin embargo, se requería grandes cantidades de bentonita así que se decidió disminuir esta de 40% al 35% obteniendo buen resultado.

En las siguientes pruebas donde se aumentó el % de  $\text{SiO}_2$  y de jale se obtuvo buen resultado, el  $\text{SiO}_2$  proporciona compactibilidad así que se decidió disminuir el % de bentonita y correr otras pruebas.

En la última prueba (tabla 11) observamos que un 20% de bentonita fue ideal, porque al disminuir a un 18% se pierde la capacidad de aglomeración. Se observó la influencia del CaO con un 20% de este se obtuvo un buen aglutinamiento así se determinó que con un 20% de bentonita y un 20% de CaO se tuvo la mezcla con la aglomeración adecuada y se tiene la especie estable de As.

#### **Optimización de humedad de mezcla de bentonita, jale, CaO y $\text{SiO}_2$ .**

Observamos que un 20% de humedad agrietaba e incluso fracturaba los pellets, así que se disminuyó a un 12% porque así se evitó que el pellet se agrietara y brindó resultados satisfactorios, ningún pellet se agrietó y tuvo buena resistencia mecánica, se podían manipular sin problemas de fractura durante el desmolde.

### **% de humedad para la mezcla de vitrificante.**

Esta mezcla es la que se aplico sobre el pellet. Se pudo observar que existe una relación entre la humedad de mezcla de vitrificante y la uniformidad del espesor de capa vitrificada.

Después de varias pruebas se determino que el % de humedad mas adecuado para obtener una capa vitrificada uniforme de 1 mm de espesor es de 20% de humedad.

### **Composición de sustancias para un vidrio con las características químicas y físicas adecuadas.**

Como se pudo observar (tabla 12 y tabla 13) las primeras composiciones no fueron las adecuadas para solucionar el problema debido a que son vidrios muy refractarios difícil de fundir a la temperatura de trabajo seleccionada, tal como se indico con esta composición no formo una capa uniforme de vitricado debido a que quedo sílice granulada sin fundir.

En la quinta prueba (tabla 14) se obtuvo un vidrio que funde a muy alta temperatura por lo tanto también funde al pellet y en consecuencia, se volatiliza el As lo que no es adecuado.

Por último la sexta prueba (tabla 15) basándose en el diagrama ternario del sistema  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  (Fig. 17), se obtuvo un vidrio con buenas características tanto mecánicas como químicas.

Como se puede observar, en los resultados del análisis químico (Fig. 31), el agua no existió disolución, en agua pura hubo una muy ligera disolución, seguida por el medio básico, finalmente en medio ácido 0.0854 mg/L de Arsénico disueltos.

## Conclusiones

Como podemos observar en el primer párrafo donde se detalla el desarrollo experimental el contenido de humedad y la composición química es determinante para obtener un material con propiedades plásticas deseables. Para poder manipular el material y trabajar de forma adecuada. Requeríamos eliminar el problema de desmolde, fractura, y agrietamiento.

Así es que se concluye que un 20% de bentonita y un 12% de humedad es el óptimo para la fabricación de los pellets.

En relación a la aplicación de la capa de vitrificante podemos deducir que la humedad influye mucho en la formación de una capa uniforme de vitrificante sobre el pellet, así fue que se optó por emplear una relación en peso de 100g de mezcla vitrificante disuelta en 20g de agua y fue la que dio el mejor resultado.

Se puede observar que las sustancias como  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$  y bórax le dan una propiedad de vidrio de bajo punto de fusión y soluble el cual no es muy útil para cumplir nuestro objetivo.

## BIBLIOGRAFIA.

- Armienta M.A., Zamora V., Juárez F. (1996). "Manual para el análisis químico de aguas naturales, en el campo y en el laboratorio". Comunicaciones Técnicas, Serie Docencia y Divulgación No. 4 segunda reimpresión, Instituto de Geofísica, UNAM.
- Armienta M.A., *et al.* "Estudio de reconocimiento de la contaminación por arsénico en la zona de Zimapan, Hidalgo" Informe Técnico, Instituto de Geofísica, UNAM. Noviembre de 1993.
- F.A. Cotton , G. Wilkinson (1986) "Química inorgánica básica" Ed. Limusa 523-532
- Macdonald, E.H. (1983). "Alluvial mining: The geology, technology and economics of placers". Chapman & Hall. 508 pg.
- Tucker, M.E. (1991). "Sedimentary petrology". Backwell Science. 260 pg.
- <http://www.aidisar.org/ecodirsa5.html>
- The essentiality of silicon in biology. *Chem. Soc. Rev.* **24**, 351-3658 (1995).
- The chemistry of glass *J. Chem. Educ.* **56**, 604-608 (1979).
- Optical fibers and solid state chemistry, *J. Chem. Educ.*, **57**, 574-579 (1980).
- Glass fibers, are they the solution?, *J. Chem. Educ.*, **59**, 198-200 (1982).
- Syn-fuels from boiling stones, *Chem. Brit.* August 1987, pag 762.
- Catalysis in intracrystalline space, *Chem. Brit.*, November 1992, pag 1006.
- Garza Hinojosa Alfonso."Materiales Aglutinantes ó Cementantes" Tesis profesional (1974), pags. 2,3.

- Gutiérrez R. M. Bocc. Contaminación por Cromo en el Norte de la Ciudad de México, un enfoque interdisciplinario Boletín I. Geofísica, 16, pp, 77-125.
- <http://www.ingenieroambiental.com.ar/informes/arsenico.pdf>



## Anexo 1

### Técnica de Análisis de Arsénico

Por generador de hidruros.

- Método de generación de Arsina

Considerable mejoría en la sensibilidad y límites de detección puede ser lograda si el método de generación de arsina es usado (comparada con flama normal de Absorción Atómica).

En este método el arsénico es reducido al estado trivalente y  $\text{AsH}_3$  es generado.

Este compuesto gaseoso de arsénico se puede introducir en una flama de nitrógeno-hidrógeno y a la señal puede verse como espiga.

Un límite de detección de 0.02 mg/l es lograda de buena gana para unos 20 mL de muestra.

#### Instrumentos Parámetros

. Soporte	* Nitrógeno flujo de aire	12 mL/min.
. Combustible	Hidrogeno	3.4 l/min.
. Banda espectral		0.3 nm
. Corriente en al lámpara		7 m A
. Humedad		mínima (A)

\* Flujo auxiliar constante de 50%

En al figura 26 la reacción es en un vaso como de 6" x 1½". Es requerida una jeringa de por lo menos 2 mL de capacidad.

Este puede ser ajustado ó calibrado con una aguja ó brújula de 4" aproximadamente.

Reactivos

- . Solución de cloruro estanoso (20g SnCl en 100 mL de ácido clorhídrico concentrado).
- . Solución de Yoduro de potasio (15g KI en 100 mL de agua destilada)
- . Zinc 100g de polvo de zinc de alta pureza en 100 mL de agua destilada. Zinc en bajo contenido puede ser usado con arsénico (Preferible en tan solo 0.00001% As).

. Mezcla ácida

80% ácido clorhídrico concentrado, 20% ácido sulfúrico concentrado.

. Acetato de plomo

5g de acetona de plomo en 50 mL de agua ionizada

Procedimiento

Humedecer una bola de algodón con acetona de plomo en solución, exprimir el exceso de acetona de plomo en la bola. Poner una muestra que contenga 50 a 250 ng en el vaso para la reacción.

Añadir 1 mL de la solución de cloruro estanoso 1 mL de yoduro de potasio en solución añadir la mezcla a solución ácida y llevarla a concentración ácida hasta 50%.