



(11) **MX 2016000437 A**

(12)

SOLICITUD de PATENTE

(43) Fecha de publicación: **12/06/2017** (51) Int. Cl: **C04B 14/04** (2006.01)
C04B 18/08 (2006.01)
(22) Fecha de presentación: **11/12/2015**
(21) Número de solicitud: **2016000437** **C04B 28/16** (2006.01)

(71) Solicitante:
**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO
TECNOLÓGICO EN ELECTROQUÍMICA, S. C.
Parque Tecnológico Querétaro 76703 PEDRO
ESCOBEDO Queretaro MX**

(72) Inventor(es):
**JOSÉ DE JESÚS PÉREZ BUENO
Parque Tecnológico Querétaro s/n PEDRO
ESCOBEDO Queretaro 76703 MX
Juan Francisco ROMÁN ZAMORANO**

(74) Representante:
**CLAUDIA RÍOS ÁLVAREZ
Camino a los Olvera No.44 Corregidora Queretaro
76904 MX**

(54) Título: **BLOQUES DE MONTMORILLONITA PARA ADSORCIÓN DE METALES PESADOS EN AGUA UTILIZANDO BENTONITA Y CENIZAS VOLANTES.**

(54) Title: **MONTMORILLONITE BLOCKS FOR HEAVY METALS ADSORPTION IN WATER BY BENTONITE AND FLY ASH.**

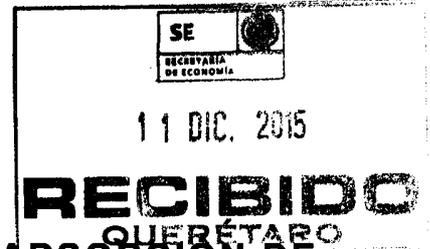
(57) Resumen

Esta invención describe un material compuesto de bentonita y una solución alcalina de sílice sol-gel como aglutinante, de peso relativamente ligero, capaz de adsorber metales pesados presentes en el agua y aun estando compuesto mayoritariamente de arcilla expansiva se mantiene integro sumergido en agua. Para ello, este material ligero, poroso y permeable al agua recibe un tratamiento térmico superior a 400°C, cuyo rango se extiende hasta 1400°C, con el fin de darle rigidez y resistencia a pequeños impactos y para adquirir la propiedad de insolubilidad al sumergirse en agua. Tiene una densidad de 700 a 1,500kg/m³ y una resistencia a la compresión en el rango de 12-16 kg/cm². Vinculado principalmente al saneamiento de los efluentes de las industrias metalmeccánica y minera, así como de contaminación natural de aguas superficiales y subterráneas. El material adsorbente de iones de metales pesados puede incluir cenizas volantes y/o zeolitas para complementar la capacidad de adsorción, así como grabas de origen volcánico como agregado grueso, como material poroso que pueda brindar permeabilidad a agua y reducir costos fungiendo como partículas de relleno. El método de preparación no involucra grandes instalaciones ni precisa de un alto consumo de energía. Esta composición cementante mezcla bentonita, pudiendo incluir cenizas volantes y/o zeolita, y se aglutina con una solución química alcalina de sílice en condiciones de pH>7 a través del proceso sol-gel.

(57) Abstract

The present invention describes a bentonite composite material and a sol-gel silica alkaline solution as a binder, of relatively light weight, capable of adsorbing heavy metals present in water. Said material is composed mostly of expanding clay which maintains it intact when immersion. To afford this effect, the lightweight, porous and water permeable material receives a heat treatment of up 400°C to 1400°C, thus giving rigidity and resistance to lower impacts and allowing to acquire the insolubility property when immersed. The aforementioned material possess a density of up 700 kg/m³ to 1,500 kg/m³ and a compressive resistance in the range of up 12 kg/cm² to 16 kg/cm². The material is related primarily to the metal-mechanic and mining industries effluent sanitation, as well as natural contamination of surface and subterranean waters. The heavy metal ion adsorbent material may include fly ash and/or zeolites to supplement the adsorption capacity, as well as embossments of volcanic origin as coarse aggregate, as a porous material that can provide water permeability and reduce costs acting as filler particles. The preparation method no requires high energy consumption or involve large

installations. This cementitious composition comprises bentonite, which allows including fly ash and/or zeolite, and binds to an alkaline chemical solution of silica under conditions of $\text{pH} > 7$ by the sol-gel process.



BLOQUES DE MONTMORILLONITA PARA ADSORCIÓN DE METALES PESADOS EN AGUA UTILIZANDO BENTONITA Y CENIZAS VOLANTES

5

CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCIÓN

La presente invención está principalmente vinculada con la remediación de aguas contaminadas de metales pesados en las industrias de la extracción minera y de la metalúrgica, así como en
10 cuerpos de agua, tanto superficiales como subterráneas.

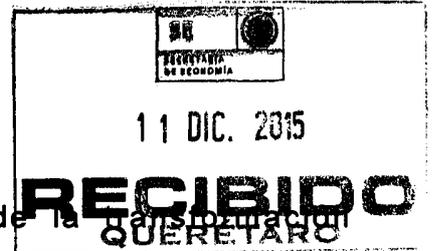
Particularmente la invención propuesta se refiere a bloques adsorbentes de metales pesados conformados con montmorillonita; del grupo smectitas – minerales arcillosos – filosilicatos; la cual es la
15 principal componente de las arcillas expansivas. Por esto mismo, al mojarse esta se expande y usualmente desintegra las rocas o las piezas. Por el contrario, el producto que es objeto de esta invención no se expande y permanece íntegro sumergido en agua aun cuando tienen un alto contenido de montmorillonita. Los bloques están
20 constituidos de montmorillonita y una solución química de silicatos o vidrio líquido obtenido por la técnica sol-gel, preparados en un proceso que incluye necesariamente un tratamiento térmico.

El material adsorbente de iones de metales pesados puede incluir cenizas volantes y/o zeolitas para complementar la capacidad de
25 adsorción, así como grabas de origen volcánico como agregado grueso, como material poroso que pueda brindar permeabilidad a agua y reducir costos fungiendo como partículas de relleno.

Las cenizas volantes provienen de la industria de generación de electricidad como residuo en las plantas carboeléctricas derivado de la quema de carbón mineral acompañado de la arcilla del yacimiento, misma que en el proceso de quema en horno se transforma en cenoesferas de tamaño micrométrico que son recolectadas en precipitadores electrostáticos. Mediante su uso, se promueve la utilización de residuos industriales generados en grandes cantidades, mitigándose con esto el problema de confinamiento que dichos residuos generan. Las cenizas volantes utilizadas son del tipo F, las cuales, según la Norma ASTM C 618, contienen más del 70% de sílice (SiO_2), alúmina (Al_2O_3) y óxidos de hierro (Fe_2O_3); menos del 10% de óxido de calcio (CaO) y una humedad menor al 3%. En el producto, a que hace referencia la presente invención, puede darse la sustitución por cenizas volantes tipo C pero para el caso de las cenizas tipo N o naturales volcánicas serían considerados como grabas solo para efecto de relleno.

OBJETO DE INVENCION

El objeto de la presente invención se refiere a una composición de montmorillonita y una solución química alcalina de sílice, a la cual puede adicionársele cenizas volantes o zeolita utilizando la misma solución química alcalina de sílice como aglutinante. Ambas composiciones son una alternativa a los métodos de remoción de iones de metales pesados de las aguas provenientes de la industria minera y metalmeccánica o de origen natural en aguas superficiales o subterráneas.



ANTECEDENTES

Actualmente la industria minera así como la de la construcción generan una gran cantidad de productos residuales. La mayoría de estos residuos no especifica su uso y son simplemente confinados, por lo que es necesario establecer procedimientos de reciclaje que ayuden a la reutilización de estos materiales para minimizar su impacto ambiental.

Uno de los residuos que más se generan a nivel mundial es la ceniza volante. La ceniza volante es el subproducto de las plantas termoeléctricas o de otros procesos, derivado de la combustión del carbón mineral. Este tipo de material es utilizado para reducir el costo que se genera de la utilización de composiciones en industrias como la del cemento. Los principales componentes de la ceniza volante son sílice, aluminio, óxidos de fierro y óxido de calcio. Actualmente se tiene una generación mundial de estos residuos de aproximadamente 800 millones de toneladas por año.

Hoy en día se le ha dado a la ceniza volante una utilización en la solución de diferentes necesidades de la sociedad como son materiales alternativos de construcción, tales como: los bloques de cemento de tipo celular, cementos hidráulicos, mosaicos, plásticos, metales, y el caso de esta invención, en la construcción de bloques a base de montmorillonita o bentonita y cenizas volantes para ser utilizados como adsorbentes de plomo en las aguas contaminadas con iones de metales pesados.

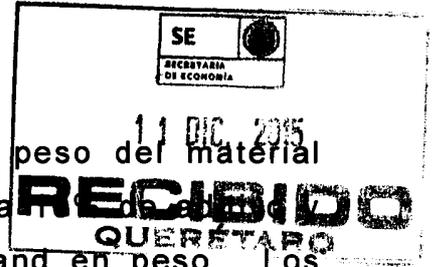
La presente invención se refiere a una composición de montmorillonita bentonita y ceniza volante con un agente aglutinante que endurece para formar un medio de unión entre los sólidos, por lo que particularmente se describe a una composición aglutinante de ceniza volante y montmorillonita con una solución química alcalina de

sílice sol-gel con $\text{pH} > 7$, con aplicación principalmente en el área de la remediación de aguas contaminadas con metales pesados y a la vez contribuyendo para dar uso a materiales considerados residuos y la atenuación de los problemas de confinamiento, tales como la ceniza volante. Esto, aunado a la escasez de los recursos naturales, marca una tendencia hacia formulaciones alternativas para producir materiales compuestos eco-amigables preservando y ahorrando con ello recursos minerales y energía favoreciendo la conservación del medio ambiente.

En el estado de la técnica, el documento de patente MX 05000096 A, describe un proceso para la fabricación de mortero de cementos y otros aditivos entre los que se encuentran la ceniza volante, ceniza de fondo, entre otros. Las resistencias mecánicas de los materiales derivados de este tipo de mortero pueden variar desde 5 a 70 kg/cm^2 , mientras que los pesos volumétricos oscilan entre 300 a 1500 kg/cm^3 , cuyos niveles de sustitución de cemento alcanza hasta un 40% con respecto al peso del cemento por ceniza volante.

El documento de patente MX PA000467 A, describe un nuevo concreto celular de alta resistencia y baja contracción que tiene una densidad de 721 hasta 1441.5 kg/cm^3 , y una resistencia mecánica de 70.3 a 421.8 kg/cm^2 después de los 28 días. La mezcla del material incluye material de cementación, agregado de peso ligero, cal, fibras como nylon, polipropileno, fibras de carbono, fibras de celulosa y mezclas de los mismos, un agente de formación de gas o de generación de espuma y agua donde los polvos finos pueden remplazar una parte del cemento Portland, incluyendo a materiales cementantes suplementarios que incluyen escorias de alto horno molidas, ceniza volante, acero molido y humo de sílice.

El documento de patente EP2218700A1 describe una composición cementante, para la construcción con alto contenido de ceniza



volante o de fondo entre el 90.0% y 99.9% en peso del material fabricado y con una composición entre 0.1% hasta una cantidad de 0.0% a 5.0% de cemento Portland en peso. Los

5 aditivos pueden ser de dos tipos de cloruros de metales y otro de sílice, zeolitas y apatita. Con esta composición, la ceniza volante puede ser usada como material de construcción. Esta composición del material de ceniza volante otorga resistencias a la compresión de 0.61 y 12.23 kg/cm², aproximadamente a los 3 y 24 días, respectivamente.

10 El documento de patente WO2010/036512A2 describe un método para el desarrollo de un material cementante de ceniza volante de endurecimiento rápido, de gran desempeño y el cual incluye ceniza volante, sales alcalinas metálicas de ácido cítrico y agregados ligeros, donde el endurecimiento de material se logra entre 10 y 20
15 minutos. Esta invención mezcla el polvo reactivo cementante que incluye ceniza volante en un porcentaje de 75% al 100%, con citratos de potasio o de sodio y con agua para producir un rápido endurecimiento en menos de 13 minutos. El desempeño mecánico de material puede variar de 420.9 a 734.1 kg/cm².

20 El documento de patente WO2009/024829 también describe una formulación cementante para concreto con una mezcla química en medio alcalino (ceniza volante y de escoria, pH >7) sin cemento convencional, que otorga un desempeño similar a los concretos ordinarios de cemento Portland. Mientras que otra aplicación a gran
25 escala de ceniza volante es reportada en el documento de patente MX 200701664 A, el cual describe un método para la producción de unidades de mampostería de ceniza volante no vitrificadas durables.

La reacción entre soluciones químicas alcalinas de sílice (pH>7), y aluminosilicatos es una tecnología, frecuentemente llamada
30 geopolimerización, la cual involucra una reacción química entre los

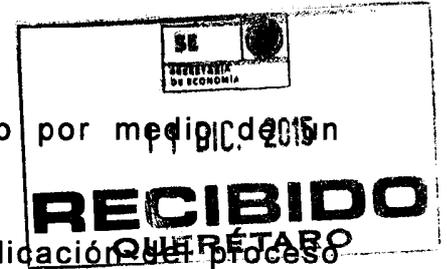
óxidos de aluminosilicatos y soluciones de metal alcalino de sílice bajo condiciones fuertemente álcalis; esto produce estructuras amorfas de Si-O-Al.

Estas composiciones cementantes exhiben buenas propiedades físicas, químicas y mecánicas. Dadas estas características, parecen tener potencial para la aplicación en industrias de la construcción, transporte, aeroespacial y metalurgia; pero el mayor enfoque está en que estas composiciones pueden ser una alternativa al uso del cemento Portland como agente aglomerante en la elaboración del concreto, según describe J. C Swanepoel & C. A. Strydom, en Applied Gechemistry, Vol. 17, 2002.

El documento de patente WO2012/087926 reporta una composición cementante, conformada por un 35-45% de material puzolánico (ceniza volante o metacaolín), 30-40% de una fuente de óxido de sílice (arena), 15-20% en peso de solución química alcalina de sílice (pH>7) y 0.3-2.5 de una fuente de iones de cobre. Con un desempeño mayor a 400 kg/cm² en tan solo 3 días. Por otro lado, el documento de patente WO2011/135584, describe la composición de un concreto basado en la geopolimeración que comprende ceniza volante, una solución química alcalina de sílice (porción molar de NaO₂:SiO₂ de 0.68-1.13), pH>7, hidróxido de calcio, agua, agregados ordinarios y cemento Portland, otorgando un concreto de gran estabilidad térmica, resistente a condiciones ácidas, de rápido fraguado y de un buen costo-efectivo.

El proceso sol-gel es el nombre dado al proceso que involucran una solución o sol, donde las redes inorgánicas sufren una evolución mediante la formación de una suspensión coloidal (sol) y una posterior gelación del sol, para formar una red en una fase líquida continua (gel). Los precursores para la síntesis de estos coloides consisten de un elemento metal o metaloide con varios enlaces

reactivos. La transición a gel, se lleva a cabo por medio de un precursor que generalmente es el silicio.



Algunos documentos de patente describen la aplicación del proceso sol-gel en condiciones ácidas $\text{pH} < 7$, generalmente en el desarrollo de materiales híbridos como en el documento de patente WO2008/023025 A1, materiales silicios-metálicos descritos en el documento de patente WO2008/058240 A2 y materiales de construcción descritos en el documento de patente WO2010/135494 A1.

Los documentos de patente mencionados anteriormente, describen una formulación cementante innovadora y algunas de gran desempeño en la elaboración de materiales de construcción, a diferencia de la presente invención la composición cementante derivada del proceso sol-gel en condiciones de $\text{pH} > 7$, para obtener la solución química alcalina de sílice empleando sílice coloidal estabilizada, lo que permite incorporar con esto a las nanopartículas de sílice a la composición cementante de ceniza volante con la solución química a través del proceso sol-gel, con o sin aditivos extra o agregados finos o gruesos, para generar un material reprocesable con un desempeño mecánico (resistencia a la compresión entre 17.22 y 199.7 kg/cm^2).

PROBLEMA TÉCNICO A RESOLVER

Hasta el momento no se ha descrito la incorporación de un material lignocelulósico a alguna composición cementante de ceniza volante, como la cascarilla de arroz que es un residuo agro-industrial derivado de la refinación del cereal del arroz, a este tipo de composiciones cementantes, si bien su aporte no es en el mejoramiento notable de las propiedades mecánicas, sí garantiza que la formulación propuesta

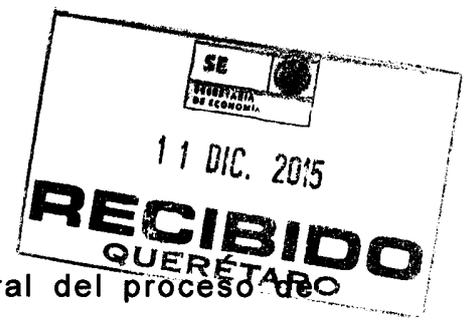
sea amigable con el medio ambiente y cuya aplicación no puede ser limitado únicamente al campo de la construcción, ya que también tiene relación en aplicaciones como en el desarrollo de nuevos materiales para el ramo aeroespacial, automotriz e inmobiliario, todo esto en conjunto, fundamenta la parte inventiva vinculada a toda patente publicada.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

10 La invención propuesta describe una composición de montmorillonita bentonita con y sin ceniza volante aglutinada, en ambos casos, con una solución química de sílice para ser utilizada como material adsorbente en cuerpos de agua contaminada con metales pesados plomo proveniente de las industrias minera, metalúrgica o por
15 contaminación natural en aguas superficiales o subterráneas a fin de eliminar la concentración de plomo en dichas aguas contaminadas.

Con esto se obtiene un material con un buen desempeño mecánico ya que con el tratamiento térmico al que se le somete, adquiere la propiedad de indisolubilidad al ser sumergido en agua manteniendo
20 su forma y volumen, además de adquirir muy buena resistencia a la compresión, entre 14.86 y 36.78 kg/cm².

Este proceso es ambientalmente amigable ya que la utilización de la montmorillonita bentonita con o sin ceniza volante, aglutinadas con sol-gel, además de promover la utilización de residuos industriales
25 que, de otra forma, causarían un problema de confinamiento, resulta ser un método fácil de aplicar y considerablemente más económico comparado con los métodos convencionales de saneamiento de cuerpos de aguas contaminadas con metales pesados.



BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

- En la Figura 1 se muestra un esquema general del proceso de preparación del material adsorbente en base montmorillonita.
- En la Figura 2 se muestra el proceso de preparación del sol-gel.
- 5 - La Figura 3 muestra el espectro obtenido mediante EDS de una muestra de bentonita sódica con ceniza volante aglutinado con sol-gel después de haberse sumergido en una solución de agua contaminada con plomo.
- La Figura 4 representa partículas de montmorillonita no
10 severamente hidratadas.
- La Figura 5 se representa esferas o cenoesferas de que está compuesta completamente las cenizas volantes.
- La Figura 6 representa, en blanco y negro, partículas del material adsorbente compuesto mayoritariamente de montmorillonita y de
15 cenizas volantes.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Esta composición de montmorillonita con ceniza volante posee un gran contenido de material puzolánico, que no se limita a la ceniza
20 volante clase F de acuerdo a la clasificación ASTM C618, establecida por la American Society for Testing and Materials (ASTM, por sus siglas en inglés), también pueden ser utilizados otros materiales como ceniza volante clase C y ceniza natural (N) solo como material de relleno, con una solución química álcali de sílice que contiene
25 nanopartículas de sílice, incorporadas a través del proceso sol-gel en medio alcalino $\text{pH} > 7$. A nivel mundial, estas cenizas son derivadas de la quema de miles de toneladas de carbón sub-bituminoso (80%) y bituminoso (20%) diariamente, para producir electricidad en plantas

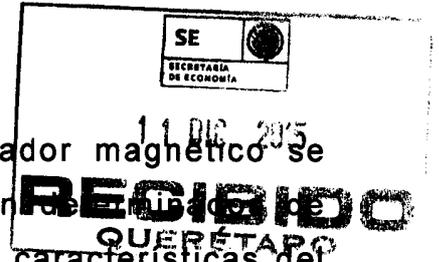
carboeléctricas, lo cual genera también miles de toneladas/día de residuo sólido, de acuerdo a las afirmaciones de Adriana Medina *et al.*, en *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 181, 2010; por lo que la utilización de ceniza volante en diferentes aplicaciones mitigará el problema ambiental de confinamiento a corto y largo plazos derivado de la disposición de estos residuos.

La descripción gráfica de la invención, con base en las figuras descritas, consiste en:

Los bloques de la Figura 1 se relacionan de la siguiente forma:

- 10 1. Bentonita sódica o bentonita cálcica como precursor, con o sin ceniza volante.
2. Sol-gel, una solución química alcalina de sílice, como aglutinante. 3. Con o sin ceniza volante y/o zeolita. Se puede seguir una de cualquier de las siguientes dos rutas, ya sea por el lado de la ruta 4 o por el lado de la ruta 5.
- 15 3. Bentonita (cálcica o sódica) y solución alcalina de sílice sol-gel, con ceniza volante ó zeolita.
4. Bentonita (cálcica o sódica) con sol-gel y sin ceniza volante o zeolita.
- 20 5. Moldeo: una vez depositada la mezcla en el molde, se pasa a la prensa para ser compactada,
6. Secado en sombra: las muestras se dejan aireando a la sombra durante 20 días,
7. Tratamiento térmico: Las muestras son tratadas térmicamente por sobre 400°C durante un periodo de 1 min a 96 horas.
- 25

En la Figura 2 se observa el proceso de preparación del sol-gel. En los puntos 1, 2, 3 y 4 se tienen los reactivos: agua, metasilicato de sodio, hidróxido de sodio y dióxido de silicio en nanopartículas como coloide, respectivamente. En el punto 5, estos reactivos se vierten



en un contenedor donde, por medio de un agitador magnético se agitan. Las proporciones de estos reactivos son de acuerdo con una formulación establecida para las características del material que se prepara y los requerimientos de este en la aplicación a la que se le destinará. En el punto 6, después de agitarse la solución se obtiene la solución o sol, la cual se deja reposar en un frasco cerrado.

Las cenizas volantes, así como las bentonitas, son aglutinadas con solución sol-gel en proporciones preestablecidas como se ha mencionado.

En la misma figura se muestra un esquema general del proceso de preparación de las muestras de bentonita, con o sin ceniza volante o zeolita, aglutinada con sol-gel. A la salida de ambos puntos del párrafo anterior, en el punto 6, se prosigue con el proceso de compactado en moldes para conferirles forma, que puede ser muy diversa, tal como: figuras geométricas, cilindros de probetas y de bloques de sección transversal rectangular, etc. A los moldes puede llegar a aplicárseles una presión de decenas a centenas de kg/cm^2 .

En el punto 7, una vez desmoldadas las piezas se airean durante días a la sombra y, posteriormente, se les da un tratamiento térmico en una mufla a una temperatura superior a 400°C durante un periodo de 1 min a 96 horas. Esto último es con el fin de darles resistencia mecánica y cohesión a las muestras, esto es, que mantengan su forma y dimensiones después de algún impacto y, además, de presentar insolubilidad en agua.

Como es sabido, existen tantas formulaciones de sol-gel como tipos de necesidades se tengan. En el caso que nos ocupa nos enfocamos en una formulación que aportará a las muestras cierta cantidad de

sílice y de trabajabilidad deseada, así como de una mejora a la sensibilidad al secado en el momento de conformar las muestras.

La Figura 3 muestra el espectro obtenido mediante EDS de una muestra de bentonita sódica con ceniza volante aglutinado con sol-gel después de haberse sumergido en una solución de agua contaminada con plomo. Se observa la presencia de plomo, el cual se presume que fue adsorbido de la solución de agua contaminada con este metal pesado.

En la siguiente tabla se indica la cantidad de plomo en la muestra, expresada en porcentaje en peso (Pb %/p 0.46). También, se indica otros elementos presentes atribuibles tanto a la montmorillonita como a las cenizas volantes.

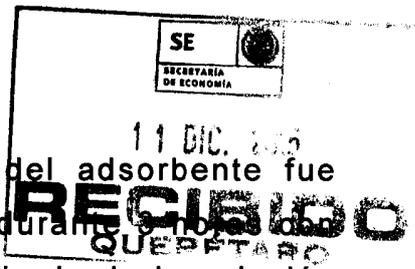
Tabla 1.
Resultados del análisis de la muestra

El	AN	Series	unn. [%/p]	C norm. C [%/p]	Atom C Error [% atómico]	(1 Sigma) [%/p]
O	8	K-series	35.31	41.72	57.74	4.29
Si	14	K-series	20.43	24.14	19.04	0.88
Pb	82	M-series	12.00	14.17	1.51	0.46
Al	13	K-series	5.31	6.27	5.15	0.28
C	6	K-series	4.49	5.30	9.77	0.91
Na	11	K-series	4.22	4.98	4.80	0.30
Fe	26	K-series	1.43	1.69	0.67	0.09
Mg	12	K-series	0.85	1.00	0.92	0.08
Ca	20	K-series	0.61	0.72	0.40	0.05
Total:			84.65	100.00	100.00	

15

Para la elaboración del sol-gel se siguió la formulación que da las siguientes proporciones de sus componentes en los puntos 1, 2, 3 y 4 de la Figura 2: H₂O 31.8%; Na₂SiO₃ 34.6%, SiO₂ 21.7% y NaOH 11.9%, en peso. Estos reactivos se vertieron en un matraz Erlenmeyer. La mezcla de estos reactivos se realiza controlando la reacción exotérmica y agitando constantemente hasta tener una

20



solución clara, casi transparente. La muestra del adsorbente fue enjuagada con agua desionizada, sumergiéndola durante un agitador magnético, después de haber sido retirada de la solución de agua contaminada, cambiándole el agua desionizada, durante el enjuague, en tres ocasiones para eliminarle la presencia de plomo superficial que pudiese estar adherido por impregnación.

La Figura 4 representa partículas de montmorillonita no severamente hidratadas, ya que cuando esto ocurre, se pierda una clara división entre partículas. La figura ilustra cómo podría encontrarse conformada esta arcilla a escala nanométrica e incluso que cada partícula está conformada por arreglos periódicos o cristalinos de sus átomos. Entre capas cristalinas, se llegan a alojar las moléculas de agua causando aumento en la distancia interlaminar que se refleja en la expansión y captación de agua.

Por otro lado, en la Figura 5 se representa esferas o cenoesferas de que están compuestas completamente las cenizas volantes. Esta forma de partículas, que se ubican en su mayoría en el orden de tamaño de algunas micras, le confiere parte de sus propiedades o comportamiento que caracteriza a este material.

La Figura 6 nos representa, en blanco y negro, partículas del material adsorbente compuesto mayoritariamente de montmorillonita y de cenizas volantes. Estas últimas mayoritariamente pierden su forma esférica, ya que son disueltas en el medio altamente alcalino, pero algunas pueden quedar como se representa en la Figura 6. En manchas rojas, se visualiza una representación de sitios con acumulación mayoritaria del metal o metales que se ha fijado o adsorbido.

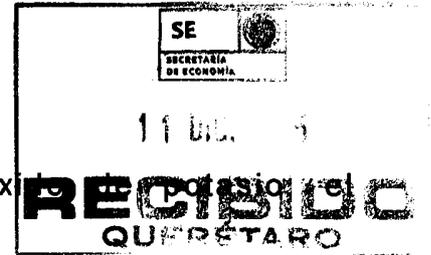
La composición de este material se enlista en la Tabla 2 de acuerdo al análisis de fluorescencia de rayos X (FRX).

La composición aglutinada en cuestión, es constituida principalmente por bentonita (montmorillonita, cuarzo y cristobalita) y ceniza volante con una solución química alcalina de sílice sol-gel. La composición cementante de ceniza volante varía en el intervalo de 0 a 50% en peso.

Tabla 2.
Análisis químico por FRX de ceniza volante clase F.

COMPUESTO	% (EN PESO)
SiO ₂	58.89
Al ₂ O ₃	24.84
F ₂ O ₃	4.94
MgO	3.23
Na ₂ O	1.18
CaO	1.12
K ₂ O	1.00
SO ₃	0.87
P ₂ O ₅	0.45
TiO ₂	0.07
MnO	0.01
Otros	3.40
Total	100.00

La composición de bentonita y ceniza volante es precedida por la preparación de solución química alcalina de sílice (soluciones sol-gel). En este proceso se lleva a cabo la integración de nanopartículas a través del proceso sol-gel. En la preparación son considerados los siguientes componentes: silicato de metal alcalino, preferentemente el silicato de sodio, y todas sus modalidades de hidratación (Na₂SiO₃ nH₂O, donde n =1,2,3,4,5, etc.), sílice coloidal estabilizada, este componente está conformado por un conjunto de partículas de sílice de escala nanométrica alrededor de 15 a 30 nanómetros con el mismo signo de carga, lo cual hace que se repelen entre sí, por lo que no se aglomeran, lo que llevaría eventualmente a una precipitación. Finalmente, una fuente de iones hidroxilo, como el



hidróxido de sodio (sosa cáustica), el hidróxido de calcio o el hidróxido de amoníaco.

Finalmente, en la preparación de estas soluciones pueden agregarse agua adicional o no, de acuerdo a la formulación. El agua puede ser potable de acuerdo a la norma ASTM C 1602-06 o con un alto contenido de sales.

El procedimiento para la elaboración de las soluciones químicas alcalinas de sílice es como se describe a continuación:

Preparación de la solución alcalina $\text{pH} > 7$ en medio acuoso (en caso de llevar agua extra). Mezclado de silicato y sílice coloidal, por un periodo entre 1 min y 72 horas. El mezclado puede ser manual, mecánico o automático. Finalmente, se integran la solución alcalina $\text{pH} > 7$ o el hidróxido y la mezcla de silicato y sílice coloidal. Se agita hasta tener una mezcla transparente.

Aunque no hay orden de mezclado establecido, el mezclado de la fuente de iones hidróxido o base química y el agua (conforme a la norma ASTM C 1602-06), da la oportunidad de controlar el calor de la reacción exotérmica, para que en su posterior incorporación con sílice coloidal y silicato facilite la preparación de las soluciones químicas alcalinas de sílice.

En las composiciones de ceniza volante, el pH del medio es muy importante ya que tiene la capacidad de disolver la ceniza volante para formar un material cementante. En la presente invención, las composiciones cementantes que otorgan a los materiales con mejor desempeño mecánico (resistencia a la compresión), son aquellas donde los intervalos otorgan mayor concentración de la fuente de iones hidróxido y de sílice en la soluciones sol-gel preparadas. Por lo que las soluciones químicas alcalinas de sílice más aptas para la conformación del material de ceniza volante reprocesable recaen en

el intervalo de 0% a 40% en peso de la fuente de iones hidróxido con respecto a la solución química alcalina de sílice preparada, que otorgan un pH entre 10 y 14 a la solución y una viscosidad de 1 a 100,000 cps.

- 5 La resistencia de un material es la respuesta que éste presenta ante una carga aplicada o esfuerzo. El desempeño mecánico está muy relacionado a la resistencia a compresión, la cual se determina mediante un ensaye a la compresión. La composición montmorillonita - ceniza volante posee un desempeño mecánico (resistencia a la
- 10 compresión) de hasta 150 kg/cm² después de veinte días de secado a la intemperie y de un tratamiento térmico superior a 400°C durante un tiempo de 1 min a 96h.

Con el propósito de ilustrar la presente invención, se muestran los

15 siguientes ejemplos, los cuales no indican las condiciones límite de la invención.

EJEMPLOS

20 Ejemplo 1

Composición de bentonita y ceniza volante con una solución química alcalina de sílice con las siguientes características: con agua (conforme a la norma ASTM C 1602-06) extra, pH>7, con una relación de 1:1.5 en volumen sílice coloidal-agua. Se puede fabricar a partir

25 de los siguientes componentes especificados en la Tabla 3:

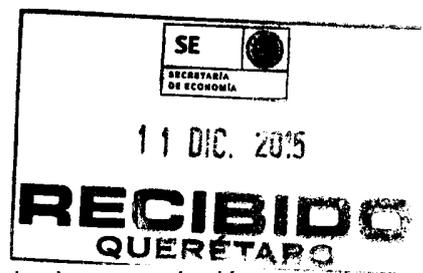


Tabla 3.

Composición de bentonita con ceniza volante y sol-gel derivada de una solución química alcalina de sílice con agua extra.

COMPONENTES		% en peso	
CENIZAS VOLANTES		15.0	
BENTONITA SÓDICA		55.0	
Solución	NaOH	30.0	11.86585
	Sílice coloidal		21.69855
	Metasilicato de sodio		34.63255
	H ₂ O Extra		31.80305

5

Ejemplo 2

Composición bentonita cálcica y ceniza volante, con una solución química alcalina de sílice con las siguientes características: con agua (conforme a la norma ASTM C 1602-06) extra, pH>7, con una relación de 1:1.5 en volumen sílice coloidal-agua, se puede fabricar a partir de los siguientes componentes y composiciones especificados en la Tabla 4:

Tabla 4.

Composición de montmorillonita bentonita cálcica con ceniza volante y sol-gel derivada de una solución química alcalina de sílice con agua extra.

15

COMPONENTES		% en peso	
CENIZAS VOLANTES		15.0	
BENTONITA CÁLCICA		55.0	
Solución	NaOH	30.0	11.86585
	Sílice coloidal		21.69855
	Metasilicato de sodio		34.63255
	H ₂ O Extra		31.80305

Ejemplo 3

Composición bentonita sódica con una solución química alcalina de sílice con las siguientes características: con agua extra (conforme a

la norma ASTM C 1602-06), $\text{pH} > 7$, con una relación de 1:1.5 en volumen sílice coloidal-agua, se puede fabricar a partir de los siguientes componentes y composiciones especificados en la Tabla 5:

Tabla 5.

- 5 Composición de montmorillonita y bentonita sódica con ceniza volante y sol-gel derivada de una solución química alcalina de sílice con agua extra.

COMPONENTES		% en peso	
BENTONITA SÓDICA		60	
Solución	NaOH	40	11.86585
	Sílice coloidal		21.69855
	Metasilicato de sodio		34.63255
	H ₂ O Extra		31.80305

Ejemplo 4

- 10 Composición bentonita cálcica con una solución química alcalina de sílice con las siguientes características: con agua (conforme a la norma ASTM C 1602-06) extra, $\text{pH} > 7$, con silicato de sodio, se puede fabricar a partir de los siguientes componentes especificados en la Tabla 6:

Tabla 6.

- 15 Composición de montmorillonita bentonita cálcica con sol-gel derivada de una solución química alcalina de sílice con agua extra.

COMPONENTES		% en peso	
BENTONITA CÁLCICA		60	
Solución	NaOH	40	11.86585
	Sílice coloidal		21.69855
	Metasilicato de sodio		34.63255
	H ₂ O Extra		31.80305

- 20 Las características mecánicas resultantes de los ejemplos anteriormente señalados (especímenes cilíndricos con una razón de altura-diámetro de 2:1, esto es, 10 cm de altura y 5 cm de diámetro),

se mencionan en la Tabla 7. El equipo utilizado para determinar la resistencia a compresión fue una máquina universal con capacidad de 150 toneladas. La velocidad promedio de compresión fue de alrededor de 300 kgf/min, marca TINIUS OLSEN modelo 290.

5

Tabla 7.

Características mecánicas de los materiales descritos en los ejemplos.

	DENSIDAD (kg/m³)	RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN (kg/cm²)
Ejemplo 1	1500	9
Ejemplo 2	1350	7
Ejemplo 3	1500	8
Ejemplo 4	1350	6

Se observa en las muestras 2 y 4, bentonita cálcica con ceniza volante y bentonita cálcica sin ceniza volante, respectivamente, que la muestra 2 soporta más en la prueba de esfuerzo. Se ha observado que las muestras que contienen ceniza volante, en general, presentan más resistencia a la compresión. Lo mismo se observa con las muestras 1 y 3, bentonita sódica con ceniza volante y sol gel y bentonita sódica sin ceniza volante aglutinada con sol-gel, respectivamente.

La resistencia de estas muestras no es muy grande comparada con la de los bloques que se diseñan para muros de carga. Estas muestras solo deben resistir pequeños impactos y no disolverse al sumergirse en agua.

Evidentemente, se pueden hacer muchas modificaciones al diseñar estos adsorbentes: en los materiales, en las formulaciones de sus componentes y en los tratamientos.

Se ha reportado que la resistencia a la compresión de los materiales geopoliméricos depende directamente de los precursores que se utilizan, en el caso de la presente inversión bentonita cálcica o

sódica, ceniza volante, solas o combinadas entre ellos y aglutinados con sol-gel en diferentes proporciones.

Las variables que afectan directamente a los valores de la resistencia de compresión de los geopolímeros son: la relación molar H/M, 5
reemplazo de ceniza volante, temperatura y tiempo de curado. La presencia de un mayor contenido de agua aumenta la trabajabilidad en los geopolímeros base CV, además la homogeneidad de las muestras o bloques. Sin embargo, el incremento de ésta disminuye la resistencia a la compresión debido a que aumenta la concentración 10
de iones OH y, por tanto, la porosidad causada por la evaporación de la misma, impactando las propiedades mecánicas de producto final.

La trabajabilidad engloba varias propiedades interdependientes, tales como: la consistencia, la cohesión o adherencia interna, la tendencia a la homogeneidad, la plasticidad y la tixotropía.

15 En la fabricación de este tipo de piezas, bloques o probetas para las pruebas de resistencia mecánica, se utilizaron como precursores bentonitas sódicas y cálcicas con y sin ceniza volante aglutinadas con sol-gel.

Las proporciones dadas en % en peso son las siguientes: 55%, 15% y 20
30% en peso para bentonita, ceniza volante y sol-gel, respectivamente. Para el caso de muestras que solo llevan bentonita y sol-gel la proporción es 60% y 40% en peso, respectivamente.

La bentonita en polvo y la ceniza volante se vierten en un contenedor y se mezclan hasta que se homogenice, quedando una mezcla de 25
tono gris. A continuación, se vierte un poco de sol-gel sobre la mezcla y se mezcla. El agua que añade la solución sol-gel a la mezcla es casi imperceptible pero al colocarse en el molde y ser compactada en la prensa, causa que salga del molde notoriamente humedecida. Las piezas que son para las probetas para las pruebas

11 DIC. 2015

RECIBIDO
 QUATRO

de esfuerzo se hacen en moldes cilíndricos de 5cm de diámetro y 10cm de altura. Los bloques son de sección transversal cuadrada de 10x14cm y 28cm de largo.

Se dejan las piezas durante veinte días a que se sequen bajo sombra y, posteriormente, se les da un tratamiento térmico superior a 400°C durante un tiempo de 1 min a 96 h.

Las probetas muestran en las pruebas de resistencia de 6 a 9 kg/cm². Este es un valor muy bajo de resistencia, pero para las piezas de la presente invención que tienen como aplicación el uso como adsorbentes de iones de metales pesados en agua, es suficiente ya que solo se requiere que resistan pequeños impactos y que sean indisolubles al sumergirse en agua. Lo mismo se requiere para los bloques, ya que no se destinan a muros de carga en construcción, sino para ser usados como adsorbentes.

La tabla 8 muestra los resultados obtenidos mediante ICP de las muestras 1, 6 y 10 tomadas de la solución en plomo en las concentraciones: 5, 200 y 500 mg/L, respectivamente. Las tomas se hicieron cada hora y media mientras las muestras de bentonita estaban sumergidas en la solución con plomo y agitándose.

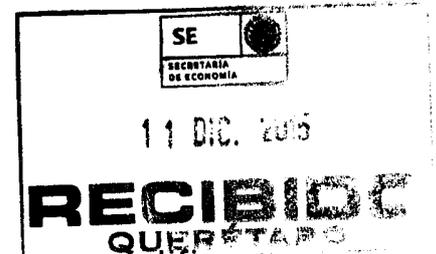
Tabla 8.

Análisis químico de adsorbentes puestos a prueba con concentraciones de iones plomo de 5, 200 y 5000 mg/L.

DENOMINACIÓN	DETERMINACIÓN	TÉCNICA	RESULTADOS
1BCa SG 6040 Pb5	PLOMO	ICP	0.092 mg/L
6BCa SG 6040 Pb5	PLOMO	ICP	<0.047 mg/L
10BCa SG 6040 Pb5	PLOMO	ICP	0.057 mg/L
1BCa SG 6040 Pb200	PLOMO	ICP	79.80 mg/L
6BCa SG 6040 Pb200	PLOMO	ICP	34.58 mg/L
10BCa SG 6040 Pb200	PLOMO	ICP	13.53 mg/L
1BCa SG 6040 Pb500	PLOMO	ICP	353.05 mg/L
6BCa SG 6040 Pb500	PLOMO	ICP	361.55 mg/L
10BCa SG 6040 Pb500	PLOMO	ICP	62.40 mg/L

El invento ha sido descrito suficientemente como para que una persona con conocimientos medios en la materia pueda reproducirlo y obtener los resultados que mencionamos en la presente invención.

- 5 Sin embargo, cualquier persona hábil en el campo de la técnica que compete el presente invento puede ser capaz de hacer modificaciones no descritas en la presente solicitud, no obstante, si para la aplicación de estas modificaciones en composición o proceso de manufactura del mismo, se requiere la materia reclamada en las
- 10 siguientes reivindicaciones, dichas composiciones o procesos deberán ser comprendidos dentro del alcance de la presente invención.

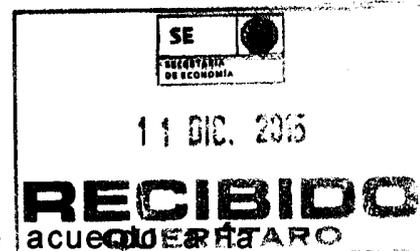


REIVINDICACIONES

Una vez de habiendo descrito nuestra invención, ~~que~~ calificamos como novedad y, por lo tanto, apelamos como nuestra exclusiva propiedad lo contenido en las siguientes cláusulas:

- 5 1. Un material que conforma piezas o bloques de composición arcillosa que no se desintegra sumergido en agua, caracterizado porque consiste de montmorillonita en un 98-20% y que se ha aglutinado con una solución química alcalina de sílice sol-gel en un 20-60%, a su vez compuesta de a) agua entre 40% y 90 %, b) 10 nanopartículas de sílice entre 0% y 40%, c) un hidróxido (hidróxido de sodio NaOH; hidróxido de potasio KOH; hidróxido de amonio $[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]$), y d) silicato de sodio (Na_2SiO_3); en tanto que una vez moldeado este material en piezas es tratado térmicamente a temperatura por sobre 400 °C con límite superior 15 de 1,400 °C, con un tiempo de 1 min a 96 h.
2. Un material de bentonita con montmorillonita, cuarzo y cristobalita, de acuerdo a la reivindicación 1, que consiste en una activación que sustraiga cationes de sodio, potasio, magnesio, calcio y hierro en un rango de 0-99% del contenido original de la 20 bentonita, que aumenta la capacidad natural de la arcilla expansiva para la adsorción de iones de metales pesados presentes en agua, para lo cual se puede usar como solución activante un ácido proveedor de iones hidrogeno H^+ o una base proveedora de iones hidróxido OH^- , en concentraciones en el 25 rango de 0.1 y 5M.
3. Un material de montmorillonita de acuerdo a la reivindicación 1, que consiste en la adición de cenizas volantes en una proporción en base seca entre 0% y 50%, la cual aporta a la capacidad de adsorción de iones de metales pesados presentes en agua.

4. Un material de montmorillonita de acuerdo a la reivindicación 1, que consiste en la adición de zeolita en una proporción en base seca entre 0% y 50%, la cual aporta a la capacidad de tratamiento de aguas tanto como malla molecular para retener todas aquellas impurezas mayores a los espacios en su estructura como adsorción de iones de metales pesados presentes en agua en sus sitios activos.
5. Un material bentonita con montmorillonita, cuarzo y cristobalita, de acuerdo a la reivindicación 1, que consiste en la adición de cenizas volantes y zeolita en una proporción en base seca de 0% a 30% y de 0% a 30%, respectivamente, las cuales aportan a la capacidad de adsorción de iones de metales pesados presentes en agua.
6. Un material reprocesable conformado en piezas derivado de la composición de montmorillonita y de cenizas volantes con solución alcalina de sílice sol-gel, de acuerdo a las reivindicaciones 1 sin el tratamiento térmico, mediante un contacto directo con agua y su hidratación, durante un tiempo mayor o igual a 5 min.
7. Un material reprocesable conformado en piezas derivado de la composición de montmorillonita y de zeolita con solución alcalina de sílice sol-gel, de acuerdo a las reivindicaciones 1 sin el tratamiento térmico, mediante un contacto directo con agua y su hidratación, durante un tiempo mayor o igual a 5 min.
8. Una composición arcillosa que consiste de una bentonita con montmorillonita que posee originalmente alta capacidad de adsorción de metales pesados debido a la descompensación de carga de los sitios de aluminio por las proporciones existentes en el yacimiento natural de Na, Ca, Mg, K y que ha sido aglutinada con una solución química alcalina de sílice sol-gel, de acuerdo con la reivindicación 1, con propiedades de intercambio catiónico



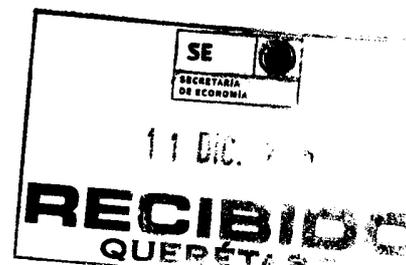
que pueden potenciarse mediante activación de reivindicación 2, y que adquiere forma y dimensiones permanentes mediante tratamiento térmico sobre 400 °C con límite superior de 1,400 °C, con un tiempo de 1 min a 96 h, y que

5 tiene como agregado grueso graba de origen volcánico.

9. El proceso para obtener un material conformado en piezas o bloques de composición arcillosa con montmorillonita que no se desintegra sumergido en agua, que consiste en la secuencia consecutiva de las siguientes partes y etapas:

- 10 i. La mezcla de materias primas que consisten en: a) Bentonita sódica y/o bentonita cálcica, b) con o sin cenizas volantes, c) con o sin zeolita.
- ii. La adición de una solución química alcalina de sílice sol-gel empleada como aglutinante, la cual consiste en la mezcla
- 15 de sustancias: a) agua, b) metasilicato de sodio, c) una fuente de iones hidróxido o base química, c) nanopartículas coloidales de sílice
- iii. La adición opcional de otros materiales que participan de la adsorción o aportan ventajas al proceso o al producto, que
- 20 consisten en: I. Adsorbentes a) cenizas volantes, b) zeolita; II. Material de relleno c) grabas volcánicas, d) cenizas de fondo, e) residuos metálicos, f) residuos orgánicos.
- iv. Obtención de un material en pasta, líquida o seca en polvo de bentonita (cálcica o sódica) y solución alcalina de sílice
- 25 sol-gel, con ceniza volante o zeolita.
- v. En forma alterna al paso anterior, obtención de un material en pasta, líquida o seca en polvo de bentonita (cálcica o sódica) con sol-gel y sin ceniza volante o zeolita.
- vi. Moldeo: una vez depositada la mezcla se les confiere forma
- 30 en un molde, y puede o no emplearse prensa para compactar.

- vii. **Secado a la sombra:** las muestras se dejan aireando a la sombra durante un periodo de 1 a 100 días.
- viii. **Tratamiento térmico:** Las muestras son tratadas térmicamente por sobre 400°C durante un periodo de 1 min a 96 horas.

RESUMEN

Esta invención describe un material compuesto de bentonita y una solución alcalina de sílice sol-gel como aglutinante, de peso
5 relativamente ligero, capaz de adsorber metales pesados presentes en el agua y aun estando compuesto mayoritariamente de arcilla expansiva se mantiene integro sumergido en agua. Para ello, este material ligero, poroso y permeable al agua recibe un tratamiento térmico superior a 400°C, cuyo rango se extiende hasta 1400°C, con
10 el fin de darle rigidez y resistencia a pequeños impactos y para adquirir la propiedad de insolubilidad al sumergirse en agua. Tiene una densidad de 700 a 1,500kg/m³ y una resistencia a la compresión en el rango de 12-16 kg/cm².

Vinculado principalmente al saneamiento de los efluentes de las
15 industrias metalmecánica y minera, así como de contaminación natural de aguas superficiales y subterráneas. El material adsorbente de iones de metales pesados puede incluir cenizas volantes y/o zeolitas para complementar la capacidad de adsorción, así como grabas de origen volcánico como agregado grueso, como material
20 poroso que pueda brindar permeabilidad a agua y reducir costos fungiendo como partículas de relleno.

El método de preparación no involucra grandes instalaciones ni precisa de un alto consumo de energía. Esta composición cementante mezcla bentonita, pudiendo incluir cenizas volantes y/o zeolita, y se
25 aglutina con una solución química alcalina de sílice en condiciones de pH>7 a través del proceso sol-gel.

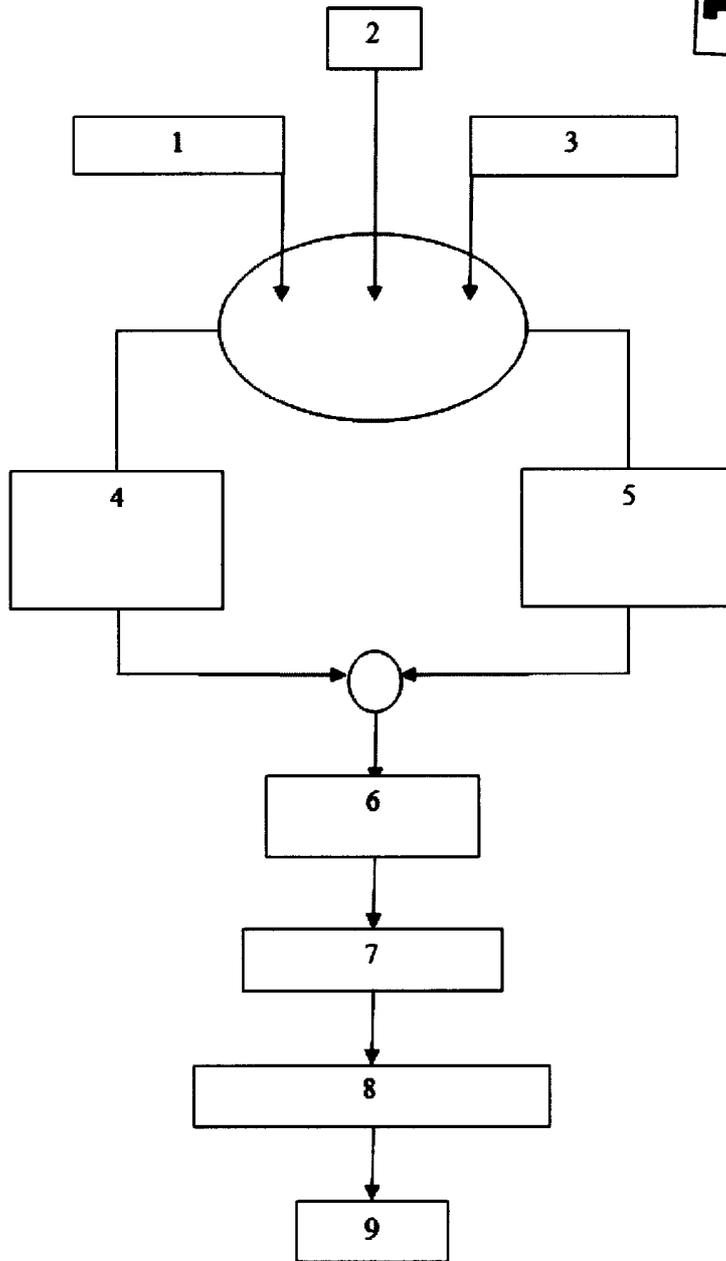
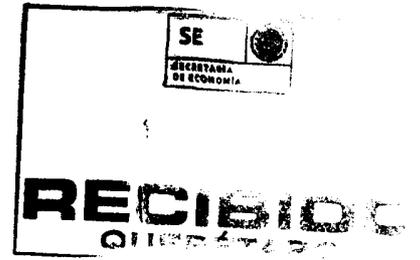


Figura 1

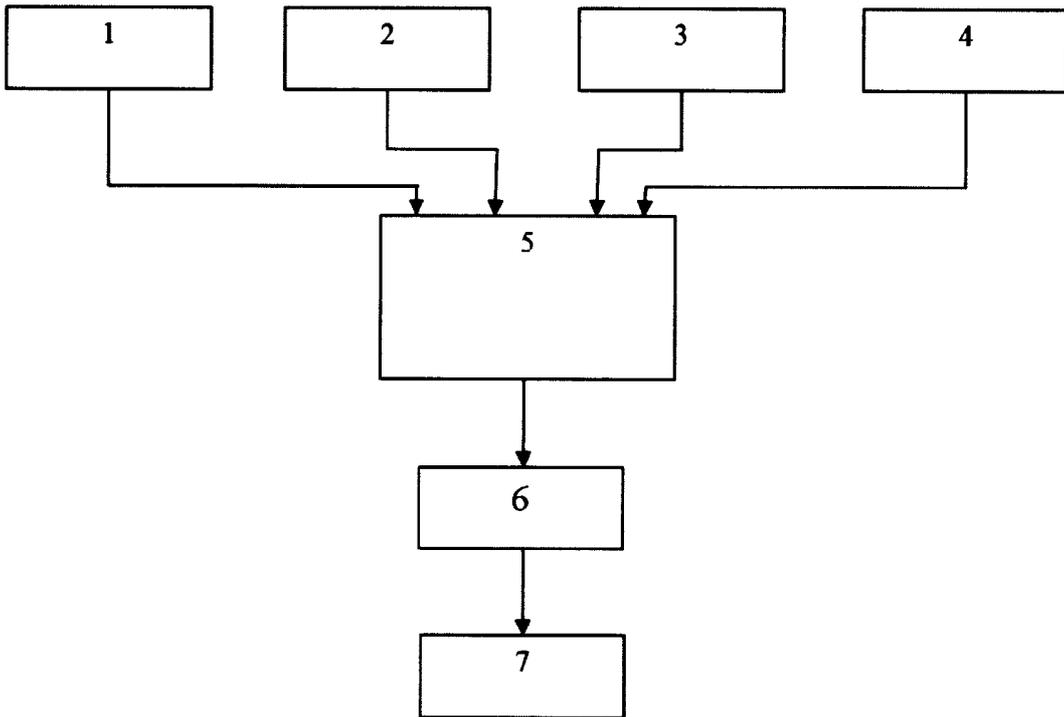


Figura 2

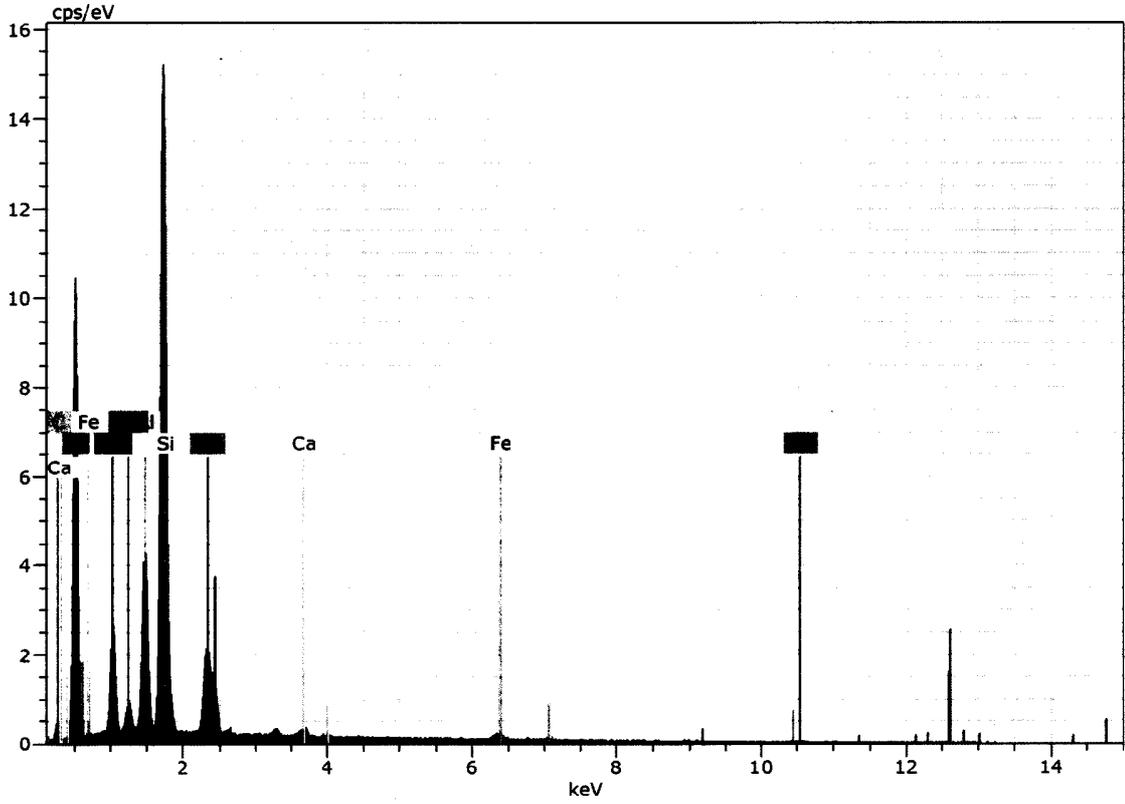
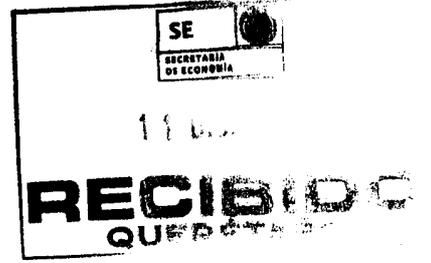


Figura 3



Figura 4

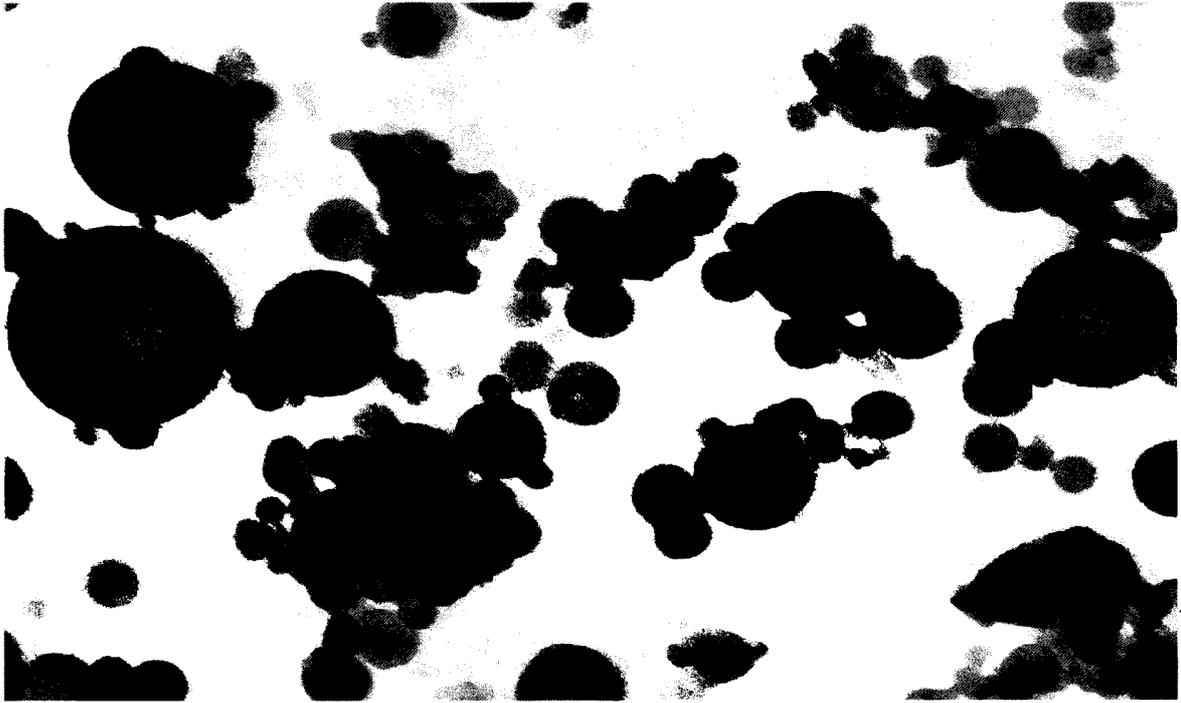
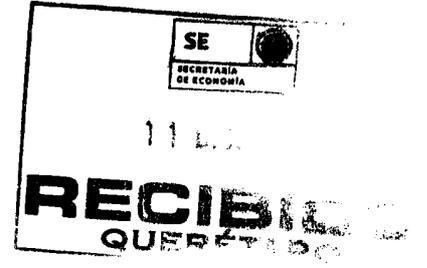


Figura 5

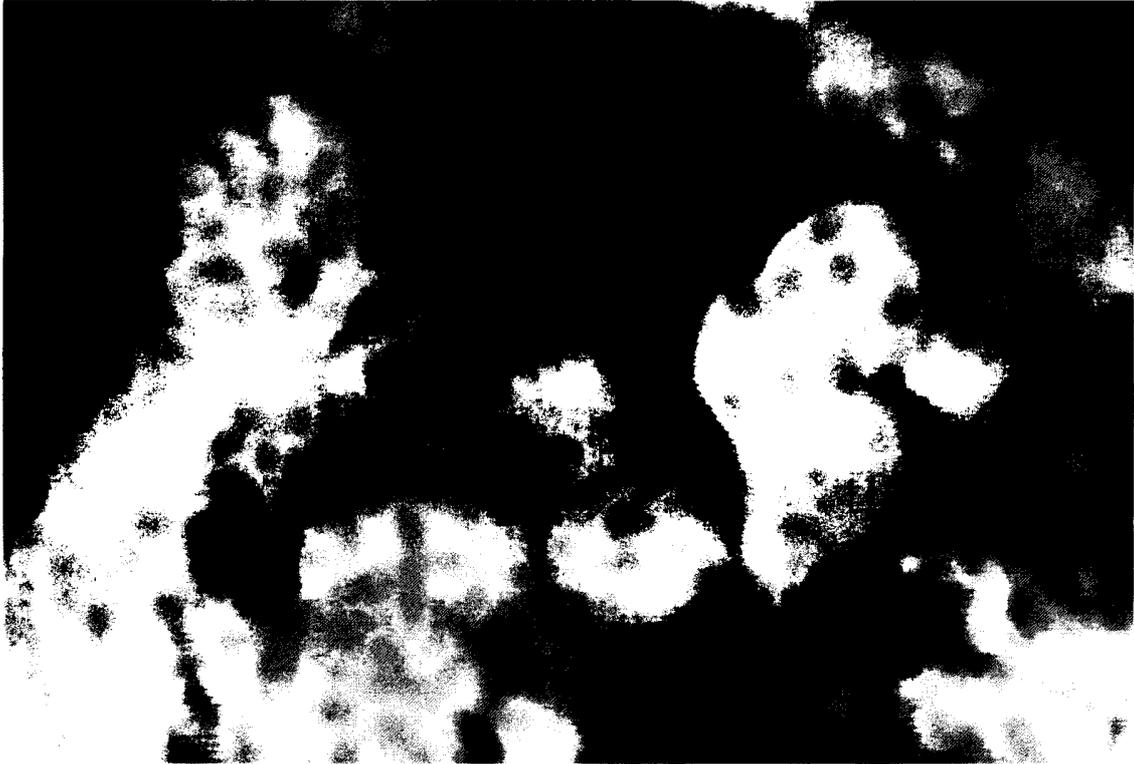


Figura 6