

## ARCILLAS ACTIVADAS POR LIXIVIACION PARCIAL CON ACIDO SULFURICO

R. Pizarro-Cabrera\* ; P. Romero-Y Otiniano

Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Química e Ingeniería Química.  
Departamento de Operaciones Unitarias  
Av. Venezuela s/n, Lima-1, Perú

**Abstract :** This work is concerned with the activation of calcium bentonite from Junín — Perú (with a moisture content of 24.1% and an average of particle size 40  $\mu$ ) with sulphuric acid. The parameters studied are the ratio of bentonite to acid solution, acid concentration and reaction time to boiling temperature of the mixture. The optimum conditions obtained are the following: 0.47 kg. of bentonite/kg. of acid solution to 4.8 N, 4 h of treatment to 104 °C and the conversion of 45.6% alumina and 73.5% of sulphuric acid.

**Key words :** Activated clay , activated bentonite.

**Resumen :** La presente investigación consiste en el tratamiento para la activación de bentonita cálcica proveniente de Junín, Perú (con una humedad de 24.1 % y 40  $\mu$  de diámetro de partícula promedio) con ácido sulfúrico. Los parámetros estudiados son: la relación de bentonita a solución ácida, concentración de ácido y tiempo de reacción a temperatura de ebullición de la mezcla. Las condiciones óptimas que se han obtenido son: 0.47 kg de bentonita/kg de solución ácida 4.8 N, 4 h de tratamiento a 104 °C, resultando una conversión de 45.6% de alumina y 73.5% de ácido sulfúrico.

**Palabras clave :** Arcilla activada, bentonita activada.

### I. MATERIA PRIMA

#### 1.1. Características de la Bentonita

Casi todas las arcillas muestran en bruto alguna capacidad para decolorar aceites y la mayoría de ellas pueden mejorarse, en cierto grado, por tratamiento con un ácido. Sin embargo, solo algunos tipos, especialmente las Bentonitas [6], pueden activarse tratándolas con un ácido para producir buenos adsorbentes. Bentonita es un término petrográfico usado para designar yacimientos terrosos, no consolidados, que se componen principalmente de minerales arcillosos, montmorilloníticos, resultantes de la meteorización de cenizas o tobas volcánicas. El principal mineral es la montmorillonita; pero la beidelita, la saponita (hectorita) y tal vez la nontronita pueden ser el mineral arcilloso más importante en algunos yacimientos de bentonita. A menudo están presentes pequeñas cantidades de caolinita, ácido silícico hidratado, cenizas volcánicas no descompuestas, carbonato de calcio y arena. La clase y la cantidad de estas impurezas influyen en la utilidad de un yacimiento de bentonita; solo los yacimientos relativamente libres de impurezas pueden ser explotados comercialmente.

Se distinguen dos clases de bentonitas según las propiedades físicas y la susceptibilidad a la activación con ácidos :

#### A.- El tipo Wyoming (bentonita sódica)

Se caracteriza por la capacidad para hincharse espontáneamente en el agua hasta adquirir un volumen 8 a 15 veces mayor que su volumen en el aire seco. Esta arcilla es difícil de activar con ácidos y el producto activado tiene un rendimiento relativamente bajo como decolorante. En la actualidad se emplean grandes cantidades de esta bentonita en la perforación de pozos petroleros y en la fabricación de preparados para arena de moldeo en las fundiciones.

#### B.- El tipo sub-bentonita (Bentonita Cálcica)

Se caracteriza (secada al aire) por la rapidez de desleimiento y el poco hinchamiento en agua. Las posiciones de cambio de base suelen estar ocupadas por iones de calcio y magnesio. Esta bentonita se activa fácilmente con ácidos para producir adsorbentes muy eficaces. Algunas variedades selectas de este tipo son adsorbentes muy eficaces. Además de las bentonitas se han activados también con ácidos otros materiales [7] pare-

cidos a la arcilla, como la glauconita (arena verde), la nontronita, las arcillas beidelíticas de origen sedimentario, la haloisita y algunas arcillas caolínicas, pero el rendimiento de los productos no es igual al obtenido con sub-bentonitas de buena calidad en las cuales predomina el mineral montmorillonita. Ross y Hendricks [8] han presentado los análisis químicos de más de 100 muestras de bentonita, indicando que el análisis químico fundamental no es suficiente para caracterizar una buena arcilla activable.

## 1.2. Usos

Actualmente los principales usos de la bentonita activada con ácido en la industria son como tierra de blanqueo para aceites lubricantes y ceras en el proceso de contacto, y como catalizador en la producción de gasolina por el procedimiento de cracking [9]. Se consume cantidades considerables para decolorar aceites y grasas animales y vegetales, para regenerar aceites lubricantes usados y para reavivar disolventes utilizados en la limpieza en seco. Pequeñas cantidades de tierras de blanqueo activadas se emplean como catalizadores y portadores de catalizadores en diversos tipos de reacciones de química orgánica.

En la decoloración del aceite por el procedimiento de contacto, se mezcla íntimamente el adsorbente finamente molido con el aceite, se calienta la papilla en un calentador de tubos y se mantienen la temperatura hasta que la adsorción es completa. El aceite decolorado se separa por filtración de la arcilla gastada y la torta del filtro se lava y se trata con vapor para recuperar el aceite que empaapa la arcilla. El adsorbente usado se tira; pocas veces se hace la regeneración de las arcillas empleadas en el método de contacto.

## II. ACTIVACIÓN DE LAS TIERRAS DE BLANQUEO

### 2.1. Activación Ácida

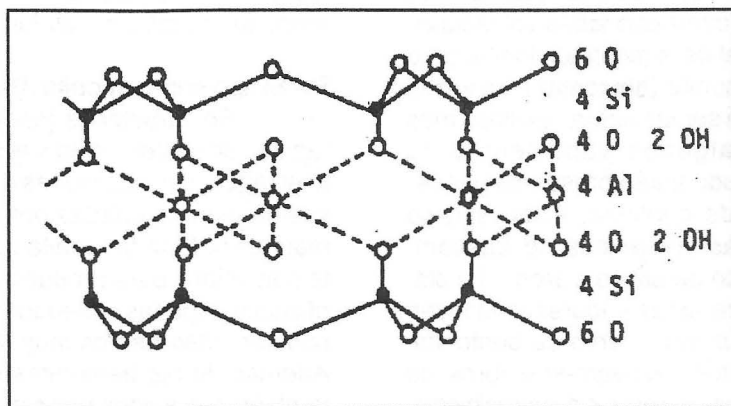
Es un tratamiento químico aplicado a la arcilla el cual se lleva a cabo mediante un proceso termo-ácido, en el que se remueven los iones de calcio, intercambiándolos por los de hidrógeno, atacando en cierto grado la estructura reticular de sílice y alúmina, depositándose el hidrogeno directamente dentro de estas láminas.

La arcilla activada así obtenida, posee un alto poder adsorbente y por lo tanto, un amplio campo de aplicación como decolorante, principalmente en la industria de aceites y grasas.

La base de una arcilla decolorante es la montmorillonita, la cual posee una estructura laminar formada por 2 unidades estructurales: sílice tetraédrica y alúmina octaédrica, entre las cuales se encuentran la molécula de agua y los iones metálicos, los que son responsables del poder de expansión de la arcilla, (**Figura 1**). La presencia de otros iones metálicos define las propiedades de la arcilla, como la capacidad de captación de agua dentro de su estructura. Para la fabricación de bentonita activada, se emplea una montmorillonita cálcica poco expandible. En la **Figura 2**, aparece la estructura de la montmorillonita después de la activación ácida.

### 2.2. Métodos de Producción

**Según Kirk [6]:** La tierra bruta triturada, que puede o no estar seca, se mezcla con agua para formar una papilla a la cual se añade un ácido mineral (el ácido clorhídrico y el sulfúrico son los más económicos y prácticos) en la proporción aproximadamente de 35%



**Figura 1.** Estructura ideal de la Montmorillonita (estado natural)

del peso total de la arcilla. Después se trata la mezcla con vapor vivo a temperatura de 200-210°F. (93-99°C) durante 5-6 horas [6]. La mayor parte del ácido se consume durante este tiempo y la mezcla tratada se vierte en agua limpia y después se lava en un filtro prensa o en un sistema de espesamiento, o por medio de repetidas decantaciones hasta que quede casi exenta de sales y ácidos.

Se separa por filtración el líquido de lavado y la torta del filtro se seca hasta que tiene un contenido apropiado de humedad, se pulveriza hasta una finura especificada, se ensaca y queda lista para el embarque. En los Estados Unidos, es el ácido sulfúrico el más empleado para activar arcillas, mientras que en Alemania se emplea más el ácido clorhídrico.

Aunque el proceso general de activación de las arcillas por lixiviación o ebullición con un ácido es una operación muy sencilla en teoría, en la práctica el arte de activar las arcillas es muy complejo y exige exacto conocimiento sobre la arcilla que forma la base y el uso de una cantidad correcta de ácido para obtener el poder de blanqueo deseado. El procedimiento de secado y los molinos usados para la trituración ejercen efectos muy marcados sobre la capacidad decolorante de una arcilla. Estos conocimientos se obtienen en gran parte por experiencia y cada yacimiento de arcilla bruta tiene que ser manejado según sean sus características.

**Según Siddiqui [5]:** La manufactura de las arcillas activadas por lixiviación parcial con ácidos minerales en la práctica, requiere un grado extremo de control de las variables de proceso para obtener un producto de la potencia blanqueadora requerida. Por eso se ha patentado una amplia variedad de procesos, pero se dispone de muy poca información de los procesos industriales reales, excepto de los datos en el artículo clásico de Burghardt [1] y después de ello por Rich [2].

La arcilla en bruto como mineral se seca con aire y se transporta al molino en donde chancadoras de cilindros primarias y secundarias la reducen a un tamaño más fino. El producto de molino es transportado a los tanques de tratamiento y mezclado con agua para formar un lodo de consistencia deseada. Alternamente, la arcilla en bruto se mezcla con agua en un espesador y el lodo espeso se bombea al tanque del tratamiento. Se añade el ácido al tanque en cantidades calculadas. La carga se calienta hasta ebullición usando vapor de agua.

Se continúa el calentamiento normalmente por cerca de 3-4 horas bajo agitación mecánica constante. Los tanques de tratamiento son fabricados de materiales resistentes a la corrosión, comúnmente Duriron, plomo o goma. A veces, también se emplean recipientes de reacción de madera de pino, en cuyo caso los contenidos se calientan por admisión de vapor vivo a través de un distribuidor a prueba de ácido. Después de la activación, el lodo es transferido a un sistema de espesadores continuos en donde los sólidos se mueven en una dirección a contracorriente hasta el agua de lavado. La pasta lavada, libre de sales solubles y exceso de ácido, se bombea hacia un filtro rotativo al vacío o a un filtro prensa con marcos de madera. La torta del filtro se envía a un secador rotatorio en donde se reduce la humedad hasta el 10-15%. El material secado es pulverizado hasta el tamaño deseado en un molino Raymond equipado con un clasificador barredor de aire o en un molino de molienda a energía de fluido (Jet-O-Mizer). El producto se empaqueta y vendido como arcilla blanqueadora de clase de contacto.

Un estudio de la literatura de patentes revela que en años recientes también se está adoptando un "método seco" de activación, en el que la consistencia de la mezcla ácido/arcilla/agua se ajusta hasta una pasta espesa, la cual puede ser extraída en gránulos (pellets) y calentados hasta temperaturas relativamente altas que son posibles en el "método del lodo". El remanente del procesamiento que sigue a la activación es igual. Unos pocos procesos describen el lavado de la arcilla tratada con ácido con líquidos polares hasta reemplazar parcialmente la humedad absorbida [3,4].

### III. PROCESO EXPERIMENTAL

#### 3.1. Activación Ácida de la Bentonita

La reacción de la arcilla natural con el ácido sulfúrico, constituye un sistema heterogéneo (sólido-solución ácida), la reacción se llevará a cabo a presión atmosférica, a temperatura constante; la cual se ha determinado experimentalmente, que se consigue llevando la mezcla reaccionante al punto de ebullición, siendo este último parámetro función de la concentración de ácido.

Se tuvo que encontrar la alternativa, para mantener la temperatura constante, según bibliografía alrededor de 105°C y mantener la mezcla reaccionante en constante agitación durante todo el tiempo de operación (de 7 a 9 hrs). Para ello se realizaron diferen-

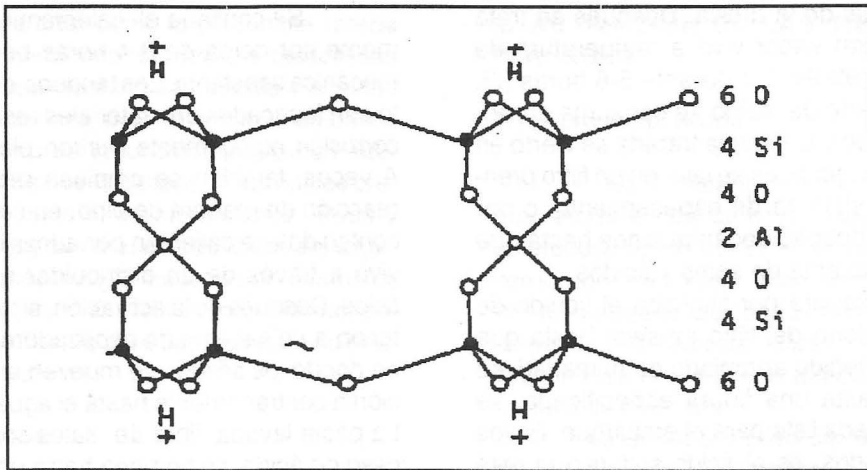


Figura 2 . Estructura de la montmorillonita después de la activación ácida (Formación del poro)

tes pruebas, entre ellas la determinación del punto de ebullición de la mezcla reaccionante en función a la concentración de ácido (Tabla 4), hallando que para llegar a una temperatura de 105 °C se requiere una concentración relativamente alta de ácido; operando en los márgenes de concentración recomendados de ácido (33.787 - 39.418% del peso total de arcilla) la temperatura de ebullición oscila entre 103 a 103.7 °C. Por lo tanto de la observación de estos fenómenos se determinó las condiciones de operación : El calentamiento directo, la concentración de ácido fijará la temperatura de operación, la reacción se desarrollará en el punto de ebullición, proporcionando esto último una auto-agitación no en los niveles óptimos requeridos, pero permitirá el desarrollo de la reacción en las condiciones mínimas requeridas. Inicialmente se implementó un reactor de acero inox. de 6.75 litros de volumen total, diseñadas para procesar hasta 2000 gr. de bentonita natural a diferentes % de sólidos en la mezcla reaccionante. Teniendo en cuenta que este proceso requiere un reactor por lote con un espacio libre de 30-35% sobre el volumen de mezcla reaccionante.

Debido a la necesidad de realizar múltiples pruebas, se debió también de implementar un equipo de vidrio a nivel de laboratorio : Se adaptó un matraz de un litro, para procesar 300 gr. de bentonita natural. Sellando el matraz con un tapón de jebe, el calentamiento de la mezcla reaccionante es directo con una cocinilla eléctrica; en el tapón se insertarán un termómetro y un condensador de reflujo de doble tubo de vidrio, para evitar la salida de los vapores ácidos, haciendo que estos refluyan y retornen a la mezcla reaccionante.

### 3.2. Cálculos para la Activación Ácida

#### 3.2.1. Cálculos Iniciales

Tomando como ejemplo la reacción de laboratorio N°1, cuyos datos y resultados se encuentran en la Tabla 2 , partiendo de una carga inicial de bentonita natural

Peso de Bentonita Natural :

$W_{B.N.} = 300$  gr. (%Humedad = 24.14%)

$W_{H_2O} = 520$  gr.

$W_{\text{ácido comerc.}} = 109.56$  gr. (al 92.52%)

$[W_{H_2SO_4}] = 109.56 \times 0.92517 = 101.362$  gr.  $H_2SO_4$   
en la mezcla reaccionante inicial.

%Sólidos = 27.48%

El tiempo de operación fué de 9 horas, tomándose muestras cada hora a lo largo de toda la reacción. Determinándose con esto la cantidad de ácido sin reaccionar para cada muestra. Los cálculos para la Tabla 2 son como sigue :

Al final de la reacción (9 hrs), se tomó un volumen de muestra de licor ácido:

$[V_{\text{Licor.Ac.}}]_{9h} = 10$  ml;

titulándose con la solución patrón de NaOH (0.9793N), teniendo un gasto de soda de :

$[V_{\text{NaOH}}]_{9h} = 7.13$  ml.

Sabiendo que:

Equivalentes de  $H_2SO_4 =$  Equiv. de NaOH

$[Nac]_9 \times [V_{\text{Licor.Ac.}}]_9 = [N_{\text{NaOH}}]_9 \times [V_{\text{NaOH}}]_9$

$[Nac]_9 = (7.13 \text{ ml} \times 0.9793N) / 10 \text{ ml}$

$[Nac]_9 = 0.6982$  eq.  $H_2SO_4$  /lt. Licor



Determinando peso de ácido sin reaccionar al final de la reacción:

$$[W_{\text{Especif.Ac}}]_9 = [\text{NAC}]_9 \times \text{P.equiv.H}_2\text{SO}_4$$

Asumiendo que el Volumen de Licor inicial ( $[\text{VLicor}]_0$ ) se mantiene constante, a lo largo de toda la reacción no hay pérdida de vapores de agua ni de ácido.

$$[\text{VLicor}]_0 = V_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{Ac.Comerc.}} + V_{\text{H}_2\text{O-B.N.}}$$

$$[\text{VLicor}]_0 = 520 \text{ ml} + 60 \text{ ml} + 300(0.2414) \text{ ml.}$$

$$[\text{VLicor}]_0 = 652.42 \text{ ml. de licor total}$$

Determinando peso de ácido sin reaccionar al final de la reacción (de 9 hrs.):

$$[\text{WAc.Sin Rx}]_9 = [\text{VLicor}]_0 \times [\text{WEspecif.AC}]_9$$

$$[\text{WAc.Sin Rx}]_9 = 652.42 \text{ ml.licor} \times 0.034$$

$$[\text{WAc.Sin Rx}]_9 = 22.322 \text{ gr.H}_2\text{SO}_4,$$

sin reaccionar al final de la reacción.

Porcentaje de conversión del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  :

$$[\text{WH}_2\text{SO}_4\text{-Rx}]_9 = [\text{WH}_2\text{SO}_4\text{I}] - [\text{WAc.Sin Rx}]_9$$

$$[\text{WH}_2\text{SO}_4\text{-Rx}]_9 = 101.362 - 22.322$$

$$[\text{WH}_2\text{SO}_4\text{-Rx}]_9 = 79.04 \text{ gr. H}_2\text{SO}_4 \text{ reaccionante}$$

Por lo tanto el % de conversión será :

$$\% \text{Conversión Acido} = \frac{[\text{W}_{\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Rx}}]_9}{[\text{W}_{\text{H}_2\text{SO}_4\text{I}}]} \times 100$$

$$\% \text{Conversión Acido} = \frac{79.04}{101.362} \times 100 = 77.98\%$$

$$\% \text{Conversión ácido} = 77.98\%$$

### 3.2.2. Reacción con el ácido

La unidad básica estructural la montmorillonita está distribuida en placas superpuestas, entre las cuales se encuentran moléculas  $\text{H}_2\text{O}$  y iones metálicos tales como

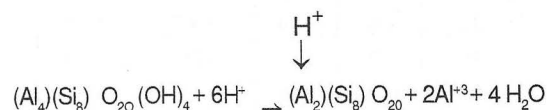
calcio, magnesio, hierro, sodio, etc. Capaces de ser intercambiables. Cuando toman contacto con el ácido forman las respectivas sales, que dada su solubilidad en el agua pueden ser eliminados posteriormente. Así mismo ataca la estructura de la montmorillonita específicamente a la unidad alúmina, menos estable que la sílice tetraédrica ante el ataque ácido. Para la producción de bentonita activada por ácido, se necesitan las montmorillonitas tipo no inchables, preferentemente tipo cálcica.

Los resultados de los análisis han sido obtenidos de una bentonita extraída de una mina del departamento de Junín - Huancayo, Perú, conteniendo lo siguiente:

**Tabla 1.** Análisis químico de la Bentonita natural

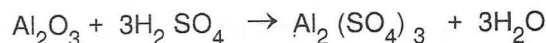
$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
60.77%	15.37%	8.09%	2.66%	3.73%

Los cambios que tienen lugar en la lixiviación ácida de una montmorillonita idealizada puede expresarse como:



En esta etapa la mitad de los átomos de aluminio han sido separados de la estructura junto con dos grupos hidróxido; Los átomos de aluminio remanente son coordinados tetraédricamente con los cuatro átomos de oxígeno restante. Este cambio de la coordinación octaédrica deja a la red cristalina con una carga negativa que es balanceada por un ión hidrógeno.

También se puede representar la reacción básica como:



## 3.3 TABLAS Y GRAFICOS

Tabla 2. Arcillas Activadas por Lixiviación parcial con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

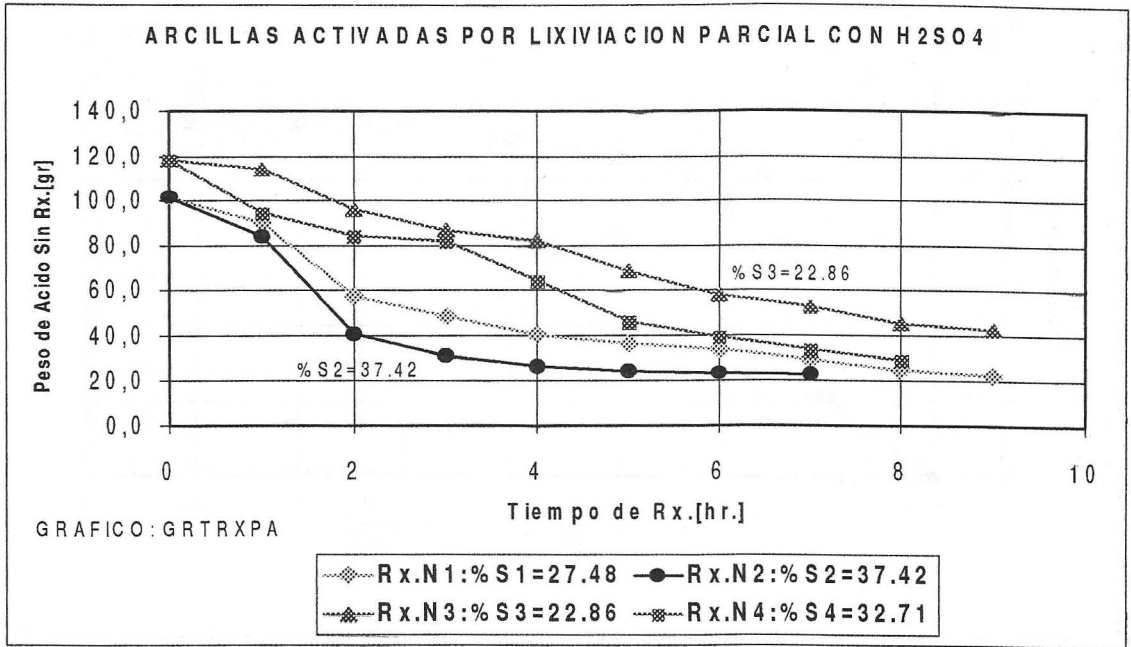
%HUMEDAD BENTONITA NATURAL = 24.14 %				%PUREZA ACIDO = 92.52 %				
RX.PRUEBA LAB. N1		RX.PLUEBA LAB.N2		RX.PRUEBA LAB.N3		RX.PLUEBA LAB.N4		
% SOLIDOS	: 27.48%	: 37.42%	: 22.86%	: 32.712%				
P. B. NATURAL	: 300 gr.	: 300 gr.	: 300 gr.	: 300 gr.				
P. DE AGUA	: 520 gr.	: 300 gr.	: 686 gr.	: 386.14 gr				
P. ACIDO COMERCIAL	: 109.56 gr.	: 109.56 gr	:127.82 gr	:127.82 gr.				
TIEMPO (Hrs.)	NLICOR Eq./lt.	W <sub>Ac.sinRX</sub> (gr.)	NLICOR Eq./lt.	W <sub>Ac.sinRX</sub> (gr.)	NLICOR Eq./lt.	W <sub>Acid.sinRX</sub> (gr.)	NLICOR Eq./lt.	W <sub>acid. sinRX</sub> (gr.)
0	3,1707	101,362	4,784	101,362	2,9132	118,255	4,566	118,255
1,0	2,8081	89,772	3,955	83,809	2,8174	114,367	3,643	94,352
2,0	1,7911	57,260	1,933	40,963	2,3650	96,002	3,264	84,523
3,0	1,5179	48,526	1,467	31,075	2,1422	86,958	3,157	81,771
4,0	1,2599	40,276	1,267	26,838	2,0223	82,089	2,474	64,080
5,0	1,1536	36,879	1,156	24,484	1,6795	68,175	1,791	46,390
6,0	1,0625	33,968	1,111	23,542	1,4224	57,740	1,518	39,313
7,0	0,9259	29,601	1,089	23,071	1,3025	52,871	1,305	33,809
8,0	0,7741	24,748			1,1200	45,462	1,126	29,170
9,0	0,6982	22,322			1,0479	42,535		

Tabla 3 . Conversión de Alúmina vs. Tiempo de reacción : prueba 2

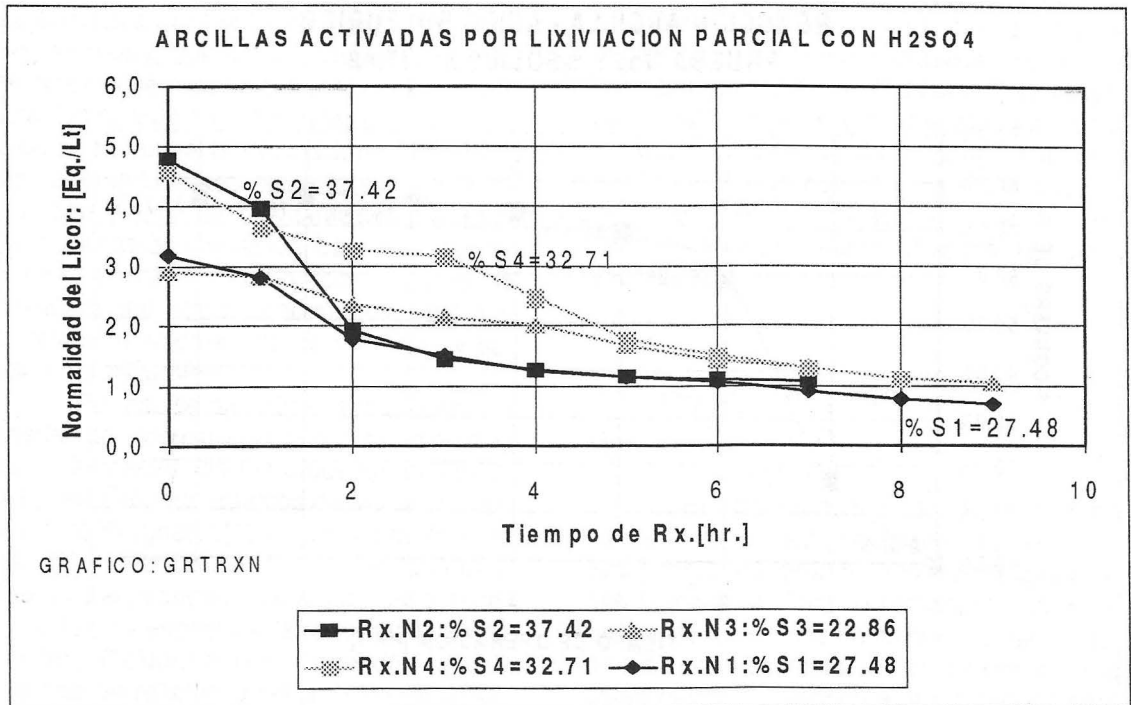
PESO BENTON. NATURAL =300.00 gr.		PESO BENT. SECA = 227,58 gr.		%SOLIDOS = 37.42						
PESO DE AGUA =300.00 gr.		%H.BENT. NATUR. = 24,14 %		V <sub>LICOR-0</sub> = 432.42 ml.						
PESO DE ACIDO COMERCIAL =109.56 gr.		%PUREZA ACIDO = 92,52 %								
TIEMPO (Hrs.)	V <sub>Licor</sub> (ml.)	V <sub>NaOH</sub> (ml.)	N <sub>Licor</sub> Eq./Lt.Licor	M <sub>Licor</sub> Mol Ac./lt	W <sub>Esp.Acido</sub> kg.ac/lit.licor	PH	W <sub>Ac.sinRX</sub> (gr.)	W <sub>Acid.RX</sub> (gr.)	%Conver. de Acido	%Conver. Alúmina
0			4,784	2,392	0,234	-0,379	101,362	0,000	0,00%	0,00%
1,0	10	40,4	3,955	1,978	0,194	-0,296	83,809	17,553	17,32%	10,73%
2,0	10	19,7	1,933	0,967	0,095	0,015	40,963	60,399	59,59%	36,93%
3,0	10	15,0	1,467	0,733	0,072	0,135	31,075	70,287	69,34%	42,98%
4,0	10	12,9	1,267	0,633	0,062	0,198	26,838	74,524	73,52%	45,57%
5,0	10	11,8	1,156	0,578	0,057	0,238	24,484	76,878	75,85%	47,01%
6,0	10	11,3	1,111	0,556	0,054	0,255	23,542	77,820	76,77%	47,58%
7,0	10	11,1	1,089	0,544	0,053	0,264	23,071	78,291	77,24%	47,87%

Tabla 4. Temperartura de ebullición vs.% de ácido en la mezcla reaccionante inicial : prueba 5

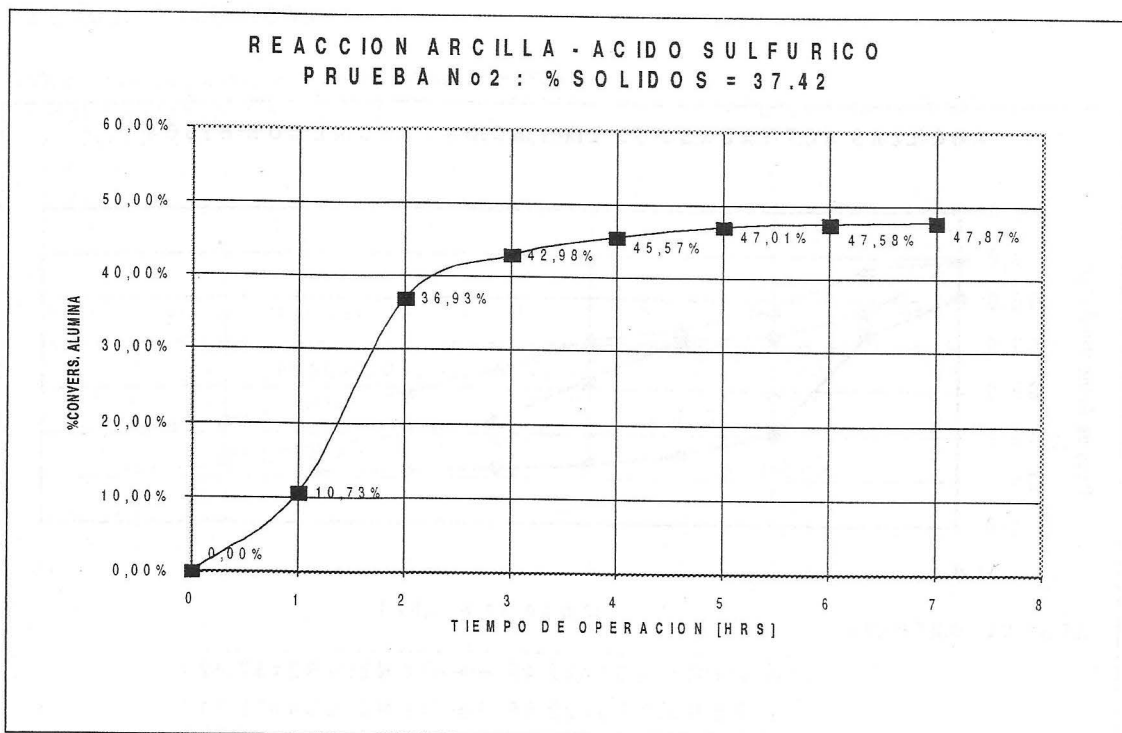
PESO BENT. NATUR. : 300 gr.			%H.BENT. NAT. : 24.14				
PESO DE AGUA : 510 gr.			%SOLIDOS-0 : 27.815				
PESO BENT. SECA : 227.58 gr.			%PUREZA AC. : 92.517				
P.Nº	V <sub>ACIDO</sub> (ml)	W <sub>H2SO4</sub> (gr)	V <sub>LICOR</sub> (ml)	N <sub>LICOR</sub> Eq./lt.	%ACIDO EN LA MEZ.RX	%ACIDO EN EL LICOR	T <sub>Eb.Mez.RX</sub> (°C)
0	60	101,362	642,42	3,220	11,023	14,648	103,0
1	70	118,255	652,42	3,699	12,628	16,682	103,7
2	80	135,482	662,42	4,174	14,206	18,659	104,3
3	90	152,042	672,42	4,615	15,671	20,473	104,5
4	100	168,936	682,42	5,052	17,114	22,241	104,8
5	110	185,83	692,42	5,477	18,508	23,933	105,2
6	125	211,17	707,42	6,092	20,515	26,337	106,2



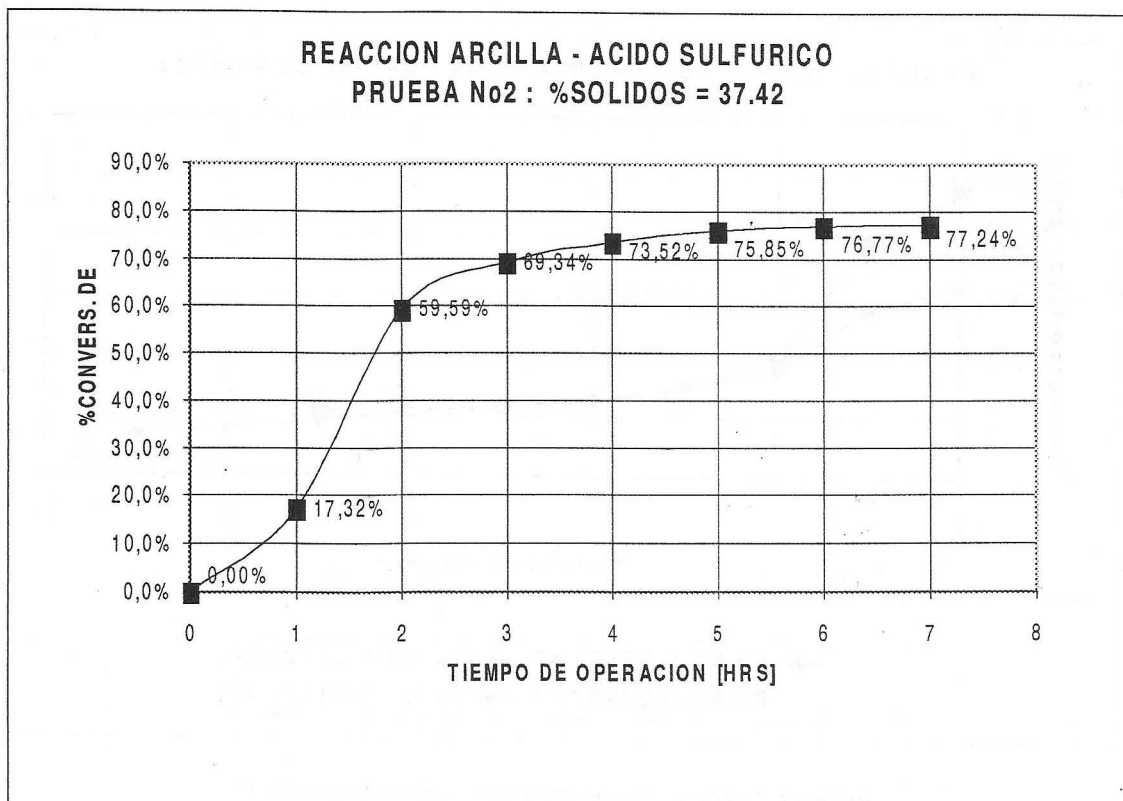
**Gráfico 1.** Cuatro corridas de arcillas activadas con ácido sulfúrico o de ácido sin reaccionar vs. tiempo de reacción



**Gráfico 2.** Cuatro corridas de arcillas activadas con ácido sulfúrico Normalidad del licor vs. tiempo de reacción



**Gráfico 3.** Conversión de la alúmina vs. Tiempo de reacción : prueba 2



**Gráfico 4.** Conversión del  $H_2SO_4$  vs. tiempo de reacción : prueba 2



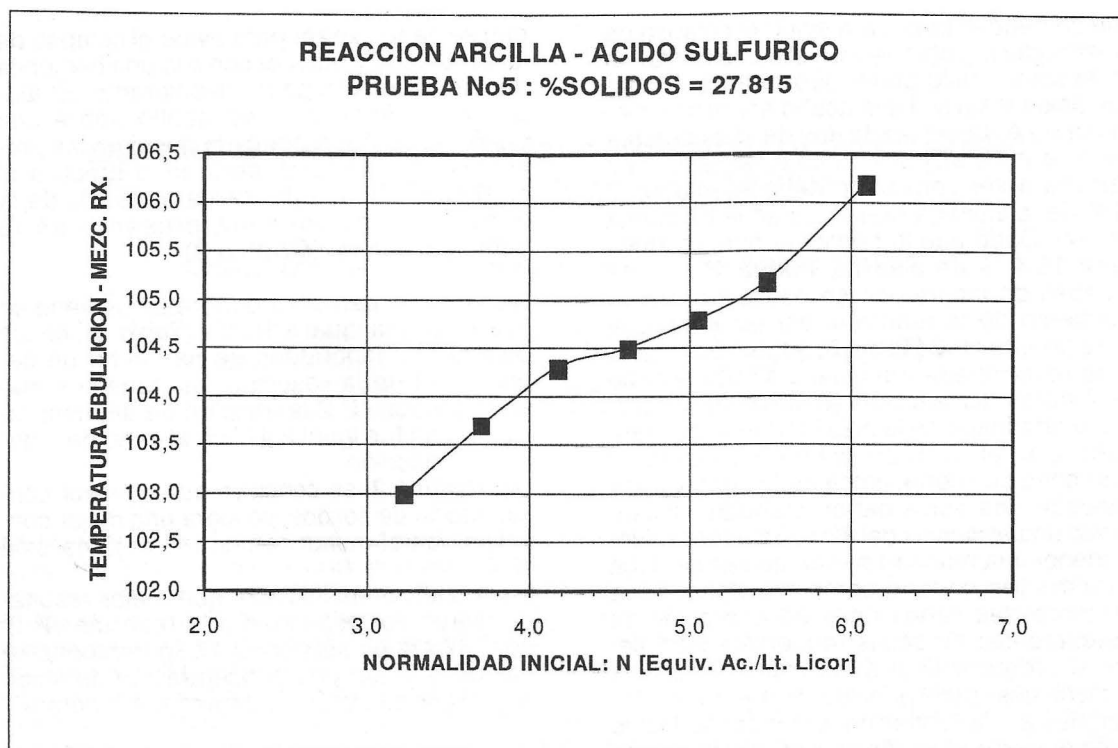


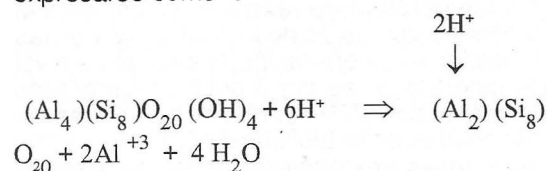
Gráfico 5 . Temperatura de ebullición vs. % de ácido en la mezcla reaccionante inicial : prueba 5

#### IV. ANALISIS Y DICUSION DE RESULTADOS

Para las pruebas de laboratorio fue necesario resolver la manufactura de las arcillas activadas por lixiviación parcial con ácidos minerales, que es un proceso que en la práctica requiere de un extremo control de las variables operación, para obtener un producto de la potencia blanqueadora requerida. Para esto deberá retenerse la estructura de la unidad elemental y evitarse las condiciones drásticas de activación. La solubilidad de los minerales de arcilla en ácido varía con la naturaleza del ácido, concentración del ácido, relación: ácido/arcilla, temperatura y duración del tratamiento.

Por eso se han patentado una amplia variedad de procesos, pero se dispone de muy poca información de los procesos industriales reales excepto aquellos dados en los artículos de Burghardt [1] y después de ello por Rich, [2] y además por Siddiqui [5] que describe un diagrama de flujo del proceso general, donde se especifica la moderna práctica industrial. De donde hemos querido reproducir el tipo de reactor y las principales condiciones de operación: mantener una temperatura de reacción entre 103° - 105°C, con una agitación constante; modificando el resto de variables de proceso, con el objeto de determinar la concentración de ácido máxima ade-

cuada y el tiempo de reacción necesario para obtener la máxima activación, sin extraer demasiado de los constituyentes básicos en perjuicio de su selectividad. Para lo cual deberá retenerse la estructura de la unidad básica evitando las condiciones drásticas de activación. Este punto según Siddiqui [5] se alcanza a medida que se extrae la alúmina hasta alrededor de un tercio de su valor inicial en la arcilla natural. Aunque los cambios que tienen lugar en la lixiviación ácida de una montmorillonita idealizada (**Figura 1**) puede expresarse como :



En esta etapa la mitad de los átomos de aluminio han sido separados de la estructura junto con 2 grupos hidróxido (**Figura 1**). Los átomos de aluminio remanentes son coordinados tetraédricamente con los cuatro átomos de oxígeno restante. Este cambio de la coordinación octaédrica a la tetraédrica deja a la red cristalina con una carga negativa que es balanceada por un ion hidrógeno. Sin embargo, esta forma idealizada difícilmente se alcanzan en bentonitas "activables" reales, pero nos da la máxima fracción de alúmina

que se debe extraer para evitar el colapso de la estructura, y obtener con ello una bentonita de escaso o nulo poder decolorante. El ataque ácido ideal se lleva a cabo sobre una molécula de  $Al_2O_3$  por cada dos de ellas presentes en el mineral, por lo tanto el % máximo de alúmina a ser convertido debe acercarse al 50% de la alúmina presentes en la bentonita natural. Dado que la bentonita que tratamos tiene 15.4 % de alúmina (**Tabla 1**), en las pruebas de laboratorio se ha hecho un seguimiento de la reacción, así tenemos que en la prueba N° 2 (**Tabla 3**) la fracción de alúmina reaccionada fue igual a 47.9% al cabo de 7 horas de reacción (**Gráfico 3**). Al producto terminado se le hizo la prueba de blanqueo por el método wesson usando el tintómetro Lovibond, empleando para la comparación una tierra patrón standard, alcanzando una eficiencia del 82%. Este rendimiento menor a la muestra patrón quizás se deba a diferentes causas como el origen de la bentonita, las condiciones de operación de los diferentes procesos requeridos para llevar al producto final a las especificaciones comerciales, pero principalmente a las condiciones en la lixiviación termo-ácida. Por lo tanto el valor de la eficiencia probablemente se deba al prolongado tiempo de reacción (7 horas), dando una fracción de alúmina reaccionada de 47.9%, muy cerca al valor máximo permitido.

En el **Gráfico 4** se visualiza claramente el desarrollo de la reacción: en las tres primeras horas de reacción se produce el mayor porcentaje de la conversión de ácido, aproximadamente se consume el 69.3% del ácido total reaccionado y una fracción de Alúmina de 43%. Quizás el tiempo óptimo de reacción este bordeando las 4 horas según la tendencia que se ve en el gráfico.

## V. CONCLUSIONES

La reacción a nivel de laboratorio utilizando la ebullición como factor de agitación y la temperatura de reacción en función a la concentración de ácido ( $\sim 103^\circ C$ ), y con las condiciones de operación empleadas a nivel de laboratorio, se logró obtener los grados de conversión (77%) dentro de los valores especificados en la bibliografía [5].

Durante las tres primeras horas de reacción se produce la mayor conversión del ácido (en la Reacción N°2), al rededor del 69.3 % del ácido total reaccionado. Luego de este punto la reacción decae y se hace más lenta. De acuerdo a los gráficos se puede afirmar que el tiempo de reacción para llegar a una máxima activación sin extraer demasiado de los constituyentes básicos y retener la estructura de la unidad elemental está cerca de las 4 horas de operación (**Gráfico 1**). En esta reacción se busca reemplazar la mitad de los átomos de aluminio de la estructura junto con dos grupos hidróxidos (**Figura 1**). Sin embargo, esta forma idealizada difícilmente se alcanzan en bentonitas "activables" reales, pero nos da la máxima fracción de alúmina (50%)

que se debe extraer para evitar el colapso de la estructura, y obtener con ello una bentonita de escaso o nulo poder decolorante. El ataque ácido ideal se lleva a cabo sobre una molécula de  $Al_2O_3$  por cada dos de ellas presentes en el mineral, pero en la práctica el grado óptimo se logró cerca al 45.6% de la conversión de alúmina presente en la bentonita natural (**Gráfico 3**).

Dado que la bentonita que tratamos tiene un % de alúmina igual a 15.4% (**Tabla 1**), en las pruebas de laboratorio se ha hecho un seguimiento de la reacción, así tenemos que en la prueba N° 2 la fracción de alúmina reaccionada fue igual a 47.9% al cabo de 7 horas de reacción.

Del **Gráfico 2**, se concluye que a mayor concentración de sólidos, se logra una mejor conversión en el menor tiempo ( $\sim 4$  hr.): reacción N° 2.

Las condiciones iniciales que mejor resultado dieron corresponden a la reacción N° 2: con 37.4% en sólidos (0.47 kg bentonita/kg solución) y con una concentración de ácido en el licor de aproximadamente 4.8 normal.

**Agradecimiento** : Nuestro agradecimiento al departamneto de Operaciones Unitarias de la Facultad de Química e Ingeniería Química de la UNMSM ; por las facilidades prestadas para este estudio.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] BURGHARDT, O., *Ind. Eng. Chem.*, **23**, 800 (1931).
- [2] RICH, A. D., *Industrial Minerals and Rocks*, 2<sup>nd</sup>ed., Chap.6. p.127. The American Institute of Mining and Metallurgical Engineering, New York, (1949).
- [3] *Encyclopedia of Science and Technology*, vol.5, p.559, McGraw-Hill, New York, (1960)
- [4] LAURENCE, N. P. And ROBERT, M. R., *Brit. Pat.* 696, 943 (1953).
- [5] SIDDIQUI, M. K. H., *Bleaching Earths*, 3<sup>ra</sup> ed., p.38,40,43 PERGAMON PRESS. Regional Research Laboratory, Hyderabad, India. 1968.
- [6] KIRK-OTHMER'S. *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 2, p. 691, 692. The Interscience Encyclopedia Inc., New York, (1953).
- [7] DEITZ, V. R., *Bibliography of Solid Adsorbents*, U.S.Cane Sugar Refineries and Bone Char Manufacturers and the Natl. Bur. Standards, Washington, D.C., (1944).
- [8] ROSS, C. S., y HENDRICKS, S. B., *U.S. Geol. Survey, Profess. Paper*, **205-B**, 23 (1945).
- [9] THOMAS, C. L., y col., *Petroleum Refiner*, **22**, 365 (1943).