

EVALUACIÓN TÉCNICA PARA LA ACTIVACIÓN DE TIERRA FULLER CONTAMINADA
CON ACEITE DIELECTRICO

SARA AGUDELO OLARTE

UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA
ESCUELA DE INGENIERÍAS
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
MEDELLÍN
2015

EVALUACIÓN TÉCNICA PARA LA ACTIVACIÓN DE TIERRA FULLER CONTAMINADA
CON ACEITE DIELECTRICO

SARA AGUDELO OLARTE

Trabajo de grado para optar al título de ingeniero químico

Directora

MARILUZ BETANCUR VÉLEZ

Dra. en Ingeniería

Codirectora

BEATRIZ ELENA GÓMEZ HOYOS

Candidata a Master en Ingeniería Ambiental

UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA

ESCUELA DE INGENIERÍAS

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

MEDELLÍN

2015

DEDICATORIA

A Dios

Por ser mi motor espiritual y guiarme en este camino para no desfallecer en el intento.

A mis Padres

Por ser el pilar fundamental en mi vida, a los cuales les debo todo lo que soy. Este logro es más de ellos.

A mis profesores

Mariluz Betancur, Beatriz Gómez y Francisco Jiménez por impulsar el desarrollo de mi formación y depositar su confianza en mí.

A todas las personas que con alguna palabra de apoyo hicieron realidad este sueño.

“La dicha de la vida consiste en tener siempre algo que hacer, alguien a quien amar y alguna cosa que esperar”

Thomas Chalmers

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a la Universidad Pontificia Bolivariana por hacer de mí un talento U.P.B, al Laboratorio Ambiental del Grupo de Investigaciones Ambientales GIA por su apoyo y disposición en todos los momentos para el desarrollo de esta tesis y un agradecimiento especial a las profesoras Mariluz Betancur y Beatriz Gómez por sus ideas, sugerencias, tiempo, enseñanzas, saber sobrepasar los buenos y malos momentos, tenerme paciencia, fueron parte fundamental para el desarrollo de este logro.

CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	11
2. MARCO TEÓRICO	13
3. Estado del Arte.....	16
4. METODOLOGÍA	20
4.1 Materia Prima	20
4.1.1 Tierra Fuller UltraClear® contaminada	20
4.1.2 Tierra Fuller UltraClear®.	20
4.2 Equipo de adsorción tipo torres de Percolación.	20
4.3 Tratamientos de Activación.	22
4.4 Caracterización físico-química de las tierras adsorbentes activadas	24
4.5 Selección del tratamiento óptimo.....	25
5. ANÁLISIS Y RESULTADOS	26
5.1 Sólidos Volátiles	28
5.2 Fluorescencia de Rayos X.....	31
5.3 Potencial de hidrógeno.....	34
5.4 Densidad Aparente o Volumétrica	35
6. Conclusiones.....	36
7. Bibliografía	37
8. Anexos	40
8.1 Certificado de la tierra Fuller UltraClear®.....	40
8.2 Resultados de pH para los diferentes tratamientos de activación	41

LISTA DE TABLAS

Tabla 1: Tratamientos de activación realizados a la tierra Fuller contaminada.....	28
Tabla 2: Resultados de Fluorescencia de Rayos X de la tierra Fuller UltraClear®	31
Tabla 3: Valores de pH para el tratamiento con agua a una temperatura de 98 °C +/- 5 °C	34
Tabla 4: Resultados para la Densidad Aparente.....	35

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estructura 1:1 de las tierras Fuller.....	14
Figura 2: Esquema del funcionamiento del equipo de adsorción tipo torres de percolación del Laboratorio Ambiental del GIA.....	22
Figura 3: Diagrama del proceso de selección para el tratamiento de activación óptimo. .	26
Figura 4: Porcentaje de sólidos volátiles tierra Fuller certificada y contaminada	29
Figura 5: Porcentaje de remoción de sólidos volátiles de la tierra fuller con los tratamientos de activación.....	30
Figura 6: Porcentaje P/P de SiO ₂ en las Tierras Fuller activas, certificada y contaminada.	32
Figura 7: Porcentaje P/P de Al ₂ O ₃ en las Tierras Fuller activas, certificada y contaminada.	33

LISTA DE FOTOGRAFÍAS

Fotografía 1: Equipo de adsorción tipo torres de percolación del Laboratorio Ambiental del GIA	21
Fotografía 2: Procedimiento de cuarteo realizado a la tierra Fuller contaminada.	22
Fotografía 3: Tierra Fuller UltraClear® certificada	27
Fotografía 4: Tierra Fuller UltraClear® contaminada.....	27
Fotografía 5: Tierra Fuller activada mediante tratamiento básico con NaOH 30% P/P durante 2 h.....	28
Fotografía 6: Tierra Fuller activada mediante tratamiento ácido con HCl 0,5 N durante 2 h.....	28
Fotografía 7: Tierra Fuller activada mediante tratamiento con agua a una temperatura de 98 °C +/- 5°C durante 2h.....	28
Fotografía 8: Tierra Fuller activada mediante tratamiento con solventes Hexano durante 2h.....	28

LISTA DE ABREVIATURAS

PCBs	Bifenilos Policlorados.
EPA	Agencia de protección ambiental de los Estados Unidos.
psi	Libra fuerza por pulgada cuadrada.
SiO₂	Óxidos de silicio.
Al₂O₃	Óxidos de aluminio.
SW	APHA, AWWA, WEF. Standard Methods for the examination of water and wastewater, 22 ^{ed.} Edition.
pH	Potencial de Hidrógeno.
DAMA	Departamento tecnico administrativo del medio ambiente en Colombia.
GIA	Grupo de Investigaciones Ambientales de la Universidad Pontificia Bolivariana, sede Medellín.
HCl	Ácido Clorhidrico.
H₂SO₄	Ácido Sulfurico.
DPAD	Dirección de Prevención y Atención de Desastres en Colombia.

RESUMEN

La tierra Fuller es un adsorbente utilizado en los procesos de regeneración de aceite dieléctrico libre de PCBs, debido a la capacidad para adsorber contaminantes producidos por la degradación del aceite dieléctrico, como resultado de este proceso, la Tierra Fuller resulta contaminada con trazas de aceite dieléctrico, lodos y ácidos, las cuales al estar contaminadas son consideradas como un residuo peligroso de acuerdo al anexo I del Decreto 4741 de 2005 del Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial y como tal, se deben tratar y disponer bajo estrategias de gestión.

Por lo anterior y con miras a encontrar un tratamiento que permitiera la activación de la tierra Fuller contaminada y su reincorporación al proceso de regeneración del aceite dieléctrico, en este proyecto se evaluaron diferentes tratamientos para la activación de la tierra Fuller contaminada con aceite dieléctrico libre de PCBs, los tratamientos evaluados fueron: activación con agua a una temperatura de 98 °C, activación ácida, activación con base y extracción con solventes, estos tratamientos se desarrollaron en un equipo de adsorción tipo torres de percolación, el cual trabaja a una presión de operación de 50 psi y un caudal promedio de 30 mL/s, con el fin de simular las condiciones que se presentan en la industria eléctrica. Los tratamientos de activación consistieron en poner en contacto una sustancia como: agua a una temperatura de 98 °C, solventes (hexano y éter de petróleo), soluciones básicas de NaOH y NaCl al 10 %P/P, 15 %P/P, 20 %P/P y 30 %P/P para cada tipo de base y soluciones ácidas de HCl y H₂SO₄ a concentraciones de 0,5 N, 0,25 N y 0,1 N para cada tipo de ácido; con la tierra Fuller contaminada durante periodos de contacto de 1,0 h; 1,5 h y 2,0 h.

Luego de cada tratamiento de activación se analizaron propiedades como: contenido de sólidos volátiles, los cuales hacen referencia a la cantidad de aceite que persiste después de los tratamientos de activación, contenido de SiO₂ y Al₂O₃, los cuales son indicadores de la capacidad adsorbente de las tierras Fuller activada, densidad aparente, la cual está relacionada con la textura del suelo y el contenido de materia orgánica inmerso en los poros y finalmente el pH, el cual es un indicador de calidad para la tierra Fuller activada, debido a que permitió evaluar el pH de las tierras Fuller activadas, con el fin de evitar afectar las propiedades del aceite dieléctrico al ser reintegradas a los procesos de regeneración.

Dichos análisis permitieron concluir que el tratamiento de activación que presentó mejores propiedades para reintegrar las tierras Fuller activadas al proceso de regeneración de aceite dieléctrico sin alterar sus características y como aporte a resolver la problemática actual de disposición de este residuo en Colombia con un enfoque que considera los conceptos de aprovechamiento es el tratamiento de activación con agua a una Temperatura de 98 °C +/- 5 °C.

PALABRAS CLAVES: ACEITE DIELECTRICO; TRATAMIENTOS DE ACTIVACIÓN; TIERRA FULLER; RESIDUO PELIGROSO; ADSORCIÓN.

1. INTRODUCCIÓN

El Convenio de Basilea, es un protocolo internacional que ha sido ratificado por 179 países, para trabajar frente a los problemas y retos asociados con los residuos peligrosos. Colombia se suscribió al Convenio de Basilea el 22 de marzo de 1989 y lo ratificó mediante la Ley 253 de 1996. Una de las obligaciones que tienen los países miembros es reportar los inventarios de Residuos Peligrosos y Compuestos Orgánicos Persistentes; por tal motivo en Enero de 2010 se publicó el documento "Residuos sin fronteras: las tendencias mundiales en generación y movimientos transfronterizos de desechos peligrosos y otros desechos" en el que se reportó la generación de residuos peligrosos de los países miembros que suministraron información correspondiente a los años 2004 a 2006 y en donde se encontró que uno de los residuos peligrosos mencionados en dicho convenio son los residuos contaminados con aceites usados, donde se clasifican las tierras Fuller contaminadas con aceite dieléctrico (IDEAM, 2011).

Las tierras Fuller son los adsorbentes utilizados en la industria eléctrica para regenerar el aceite dieléctrico libre de PCBs degradado en los transformadores de potencia (Artero, 2009), debido a, que la Tierra fuller tiene una gran capacidad de adsorción de moléculas ácidas que son generadas durante el proceso de degradación del aceite dieléctrico, tiene la habilidad de ser el clarificante de mayor difusión, tiene un bajo costo, son totalmente inertes, inalterable, de fácil aplicación y notable acción estabilizadora (Ernerto, 2005). Al ser utilizadas en el proceso de mantenimiento, para limpiar el aceite y retirar el lodo presente en el transformador, las tierras usadas quedan con una importante carga contaminante y por lo tanto deben ser sometidas a un proceso de recuperación.

Las tierras Fuller contaminadas con aceite dieléctrico son consideradas como un residuo peligroso, debido al alto contenido de hidrocarburos que presentan, según el anexo I y el artículo 28 del capítulo VI del decreto 4741 de 2005 del Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, deben estar sujetas a una adecuada gestión ambiental y se deben declarar en el registro de residuos o desechos peligrosos que se realiza ante la autoridad ambiental de la jurisdicción donde el establecimiento generador se encuentre ubicado y se utiliza el formato de carta establecido en el anexo I de la resolución 1362 de 2007, para lo cual es importante registrar la cantidad que se genera de dicho residuo. En Colombia se

maneja una estadística de la generación de residuos peligrosos, a partir del sistema de información del IDEAM, es así como para el año 2011, la cifra fue de 174.418 toneladas (174.418.700 kilogramos), donde el 5% corresponde a la generación de residuos contaminados por aceites usados (IDEAM, 2011). Sin embargo, en Colombia no existe un inventario de la cantidad generada de tierra Fuller contaminada con aceite dieléctrico; de acuerdo con datos suministrados por Hergrill & Co (mayor importador de este tipo de tierra en Colombia) se venden aproximadamente entre 200 - 250 ton/año (200.000 – 250.000 kg/año) de esta tierra, generalmente denominada UltraClear®, especial para el tratamiento de regeneración del aceite dieléctrico (Hergrill & Co, 2014), teniéndose una idea aproximada de la cantidad que se genera en Colombia.

Una de las estrategias de gestión ambiental utilizada por los grandes generadores es entregar este residuo a gestores autorizados para tratarlo por medio de la incineración, es así como un kilogramo de tierra Fuller contaminada puede costar alrededor de \$2000 más el I.V.A (ASEI LTDA, 2015), sin incluir el transporte hasta el sitio de tratamiento. Es importante mencionar que el proceso de incineración requiere una gran cantidad de controles para tratar los gases generados con este tipo de residuo, debido a que son ricos en compuestos orgánicos volátiles. En otras ocasiones, el residuo se dispone en rellenos sanitarios convencionales al lado de los residuos sólidos urbanos sin ningún tipo de tratamiento previo, lo cual maximiza el riesgo de exposición al ambiente debido a la lixiviación del aceite en el suelo y a la contaminación de fuentes de aguas subterráneas (Santiago, 2012).

La disposición clandestina e incontrolada de residuos, contribuye en gran medida a la contaminación de suelos, según el Diagnóstico Ambiental Preliminar para el año 2010, aportado para el Programa de Producción Más Limpia, de la Dirección General Ambiental del Ministerio de Medio Ambiente de Colombia, indica que se han destruido unas 300 hectáreas (3 km²) de suelos y bosques al año y se han contaminado fuentes hídricas con unos 43.000 galones de aceites usados (Arboleda, 2014), en consecuencia se considera que todos los eventos en los que se encuentran involucradas sustancias que implican algún riesgo para el ambiente o la población y que puedan generar la contaminación de suelos y cuerpos de agua, son conocidos como emergencias ambientales. De acuerdo, con estadísticas de la Dirección de Prevención y Atención de Desastres en Colombia (DPAD), entre los años de 1998 y 2008 se reportaron 8.854 emergencias asociadas a compuestos peligrosos (Defensoria Colombiana del estado civil, 2014).

En este proyecto se evaluaron diferentes alternativas de tratamiento como fueron: lavado con agua a una temperatura de 98 °C, extracción por solventes, lavado en medio básico y activación con ácidos, para la tierra Fuller contaminada con aceite dieléctrico; dichos tratamientos se evaluaron a diferentes condiciones y se utilizó

un equipo de adsorción tipo torre de percolación del laboratorio ambiental del GIA, el cual permite simular las condiciones de la industria, estos tratamientos se realizaron con el fin de seleccionar el mejor tratamiento de activación en cuanto a lo técnico y buscando reincorporar las tierras Fuller activadas a los procesos de regeneración del aceite dieléctrico libre de PCBs.

2. MARCO TEÓRICO

La industria eléctrica en busca de garantizar la generación de energía, su transmisión y distribución ha utilizado equipos como los transformadores, los cuales son los equipos encargados de convertir un voltaje de entrada en otro voltaje de salida y debido a las grandes cargas que manejan deben implementar un aislante líquido, cuya función principal es la refrigeración y disipación del calor generado durante la operación de los transformadores, esta función es desarrollada por un aceite dieléctrico.

Los aceites dieléctricos son productos derivados del petróleo, los cuales presentan varios tipos de hidrocarburos, como: nafténicos, parafínicos y aromáticos. Una composición típica de un buen aceite dieléctrico responde a las siguientes proporciones: hidrocarburos aromáticos: 4% a 7%, hidrocarburos parafínicos: 45% a 55% e hidrocarburos nafténicos: 50% a 60% (Alonso, 2015). Como resulta evidente, el aceite dieléctrico debe tener unas propiedades y características particulares que contribuyan a obtener la máxima eficiencia del transformador, una de esas características es que debe ser un aceite con una concentración menor a 50 ppm de Policloruro de Bifenilo (PCBs), los cuales son una familia de hidrocarburos aromáticos clorados sintéticos que presentan una resistencia a la biodegradación y debido a esto su concentración es regulada por el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible quien lo estipula en la resolución 222 del 15 de diciembre de 2011, otra de las medidas adoptadas por la industria eléctrica es realizar procesos de regeneración al aceite dieléctrico con el objetivo de garantizar la calidad del aceite y así prolongar la vida útil del transformador; estos procesos de regeneración del aceite dieléctrico se realizan por medio de tierra Fuller.

La tierra Fuller también conocida como tierra de batán, están conformadas principalmente por montmorillonita, la cual es una roca compuesta esencialmente por minerales del grupo de las esmectitas y cuyos óxidos de silicio, magnesio, hierro y aluminio son intercambiables y forman una estructura que se conoce como 1:1 que se altera de una manera controlada para mejorar las propiedades de adsorción (Murray, 1999). En la figura 1 se presenta la estructura 1:1 de las tierras Fuller; es por esta propiedad que son utilizadas en los procesos de percolación, en donde se retiran los lodos presentes en los transformadores y se limpia el aceite,

las tierras usadas quedan con una importante carga contaminante y por lo tanto la tierra Fuller contaminada en los procesos de percolación del aceite dieléctrico debe ser susceptible de tratamiento (Ernerto, 2005).

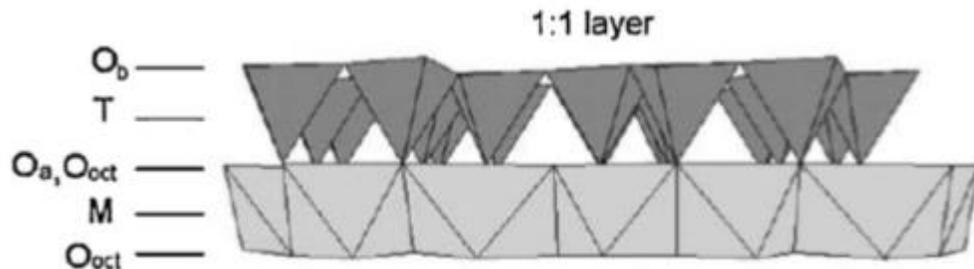


Figura 1: Estructura 1:1 de las tierras Fuller.

Fuente: H. Murray. Applied clay mineralogy today and tomorrow. Pag. 40.

Los tratamientos estudiados en esta investigación se basan en el mecanismo de la adsorción, el cual es, la remoción por adherencia de las impurezas en una superficie (que incluye poros o superficie interna) (Catalina, 2015). La adsorción consiste en que uno o más componentes de un gas o líquido se adsorben en la superficie de un sólido debido a la acción de fuerzas intermoleculares y se lleva a cabo una separación (Geankoplis, 1998), la sustancia que se concentra en la superficie se define como el adsorbato y el material sobre el cual este se acumula se denomina adsorbente; por lo anterior lo que se busca aplicar en este proyecto, es que al poner en contacto diferentes sustancias con la tierra Fuller contaminada con aceite dieléctrico libre de PCBs se pueda remover el aceite dieléctrico y activar las propiedades adsorbentes de la tierra Fuller, esto para lograr reincorporar la tierra Fuller contaminada a los procesos de regeneración del aceite dieléctrico y a portar a solucionar la disposición de este residuo catalogado como peligroso.

En este proyecto, se estudiaron metodologías para la activación de tierras, suelos y sedimentos, con el objetivo de activar la tierra Fuller contaminada con aceite dieléctrico libre de PCBs. La primera técnica estudiada fue la extracción con solventes, la cual se basó en investigaciones realizadas por autores como Wade 1993; Lide 1999; Dupont & Gokel 2007, los cuales han coincidido en que es adecuado usar un solvente (un líquido capaz de disolver otra sustancia) para retirar contaminantes orgánicos de sedimentos o tierras, llegando a la conclusión que los disolventes más apropiados para la extracción son: Hexano y Éter de Petróleo, ya que tienen la capacidad de extraer hidrocarburos desde C₆ a C₅₀ y tienen una alta volatilidad para poder ser removido al final de la extracción y

concentrar el analito de interés (Weisman, 1998); otras metodologías estudiadas que respaldan este tratamiento son: la EPA 1996e y NEPC, 1999, las cuales presentan los procedimientos de extracción para la separación de hidrocarburos en suelos en general, por lo anterior en este proyecto, fue necesario evaluar técnicas de extracción, en función de las características de la tierra Fuller con tiempos de contacto de 1 h, 1,5 h y 2 h. El segundo tratamiento de activación estudiado fue el lavado en medio básico, la revista Scientia et Technica (Melvin Duran Rincon, 2006) describen la metodología, la cual consiste en poner en contacto soluciones de NaOH y NaCl a diferentes concentraciones para cada tipo de base. En tercer lugar se estudió el tratamiento de activación con ácido basado en la metodología usada por (Mervat H. , 2012), el cual suspendió bentonita en una solución de HCl o H₂SO₄ a una concentración máxima de 0,5 N, encontrando que el tratamiento ácido produce la destrucción del mineral por disolución de la capa octaédrica, generando sílice amorfa procedente de la capa tetraédrica lo cual conlleva a un considerable incremento de la superficie específica, aumenta la capacidad de intercambio iónico y la actividad catalítica; dependiendo del tipo de arcillas (granulometría y mineralogía), el tipo y grado de acidulación (tipo de ácido, tiempo de contacto, temperatura) dará lugar a diferentes productos con diversas propiedades; por lo tanto se evaluaron concentraciones de 0,5 N, 0,25 N y 0,1 N para cada tipo de ácido con el objetivo de establecer la aplicación y grado de activación en la tierra Fuller contaminada.

Finalmente, para corroborar la activación de la tierra Fuller se determinaron algunos parámetros fisicoquímicos como: densidad aparente, la cual se define como la masa de tierra por unidad de volumen y describe la relación entre el sólido y el espacio poroso (Keller T, 2010); sólidos volátiles, definidos como la porción de la materia orgánica que puede eliminarse o volatilizarse cuando se quema en una mufla a una temperatura de 550 °C; potencial de hidrógeno (pH), el cual es la medida de acidez o basicidad de una disolución; y finalmente el contenido de SiO₂ y Al₂O₃, los cuales son los óxidos de silicio y aluminio respectivamente que conforman la tierra Fuller e indicadores de su capacidad adsorbente (Yan Zhimin, 2003).

3. Estado del Arte

En la actualidad es necesario aplicar procedimientos de gestión ambiental para residuos generados en diferentes procesos industriales, un ejemplo particular de esto, es lo que ocurre con la tierra Fuller contaminada con aceite dieléctrico libre de PCBs generada en los procesos de percolación del aceite en la industria eléctrica, para ello se han venido empleando algunos tratamientos en búsqueda de dar una solución para la disposición final de este residuo, el cual es considerado como peligroso (Ministerio de Ambiente, Vivienda y desarrollo territorial de la Republica de Colombia , 2008). El tratamiento de gestión actualmente empleado para la tierra Fuller contaminada con aceite dieléctrico es la incineración. Los grandes generadores entregan este residuo al gestor autorizado para tratarlo, donde incinerar un kilogramo de tierra Fuller contaminada cuesta alrededor de \$2000 pesos Colombianos más el I.V.A (ASEI LTDA, 2015) sin incluir el transporte hasta el sitio de tratamiento. Un tratamiento similar es el encapsulamiento en el Clinker, el cual consiste en llenar los hornos de cemento con la tierra Fuller contaminada, los cuales operan a altas temperaturas eliminando todos los hidrocarburos presentes en la tierra Fuller (Manual Técnico para el manejo de aceites lubricantes usados, 2006); sin embargo al ser este residuo rico en hidrocarburos, en ambos tratamientos se hace necesario tener mecanismos de control para determinar los gases generados y realizar monitoreo continuos en la fuente con el fin de dar cumplimiento a los procedimientos de evaluación de emisiones, según lo dispuesto en el artículo 72 de la Resolución 909 del 5 de junio de 2008, lo cual acarrea sobrecostos.

Otra de las alternativas utilizadas para la disposición de la tierra Fuller contaminada con aceite dieléctrico libre de PCBs, es en el proceso de elaboración de capas asfálticas como material llenante. El material fino que conforma la mayor parte de la tierra Fuller aporta partículas de tamaño muy pequeño contribuyendo al logro de una capa de rodadura de condiciones de rodaje más terso. En la capa de asfalto quedan incorporados los metales pesados (plomo, cadmio, arsénico, etc) presentes en la tierra Fuller contaminada, de esta forma se logra un encapsulamiento de los contaminantes. A pesar de esto, al estar estas expuestas a factores ambientales externos que aportan agua, tales como lluvias, se puede producir un lixiviado que eventualmente, si hay fisuras en el recubrimiento asfáltico de los agregados como producto de la oxidación por envejecimiento o por mala aplicación de la mezcla, se pueden liberar compuestos de metales pesados al ambiente (Rosenberg, 2003), lo cual es perjudicial para el medio ambiente y la salud humana.

Existen otras tecnologías de tratamiento para un residuo contaminante, las cuales requieren una serie de operaciones básicas unitarias que buscan reducir, eliminar

o inmovilizar el contaminante a través de acciones químicas, físicas, biológicas o una combinación de ellas y poder así, disponerlo adecuadamente sin afectar al medio ambiente y la salud de las personas. La selección de una u otra tecnología de tratamiento, depende de las características del sitio a tratar, de las propiedades fisicoquímicas del contaminante, de su disponibilidad, de la fiabilidad demostrada o proyectada, de su estado de desarrollo y de su costo (Van Deuren, 2012). Por lo anterior en este proyecto se ajustaron algunas técnicas para la activación de suelos contaminados y se aplicaron a las tierras Fuller contaminadas; también se evaluaron algunos estudios realizados acerca de tratamientos que tienen la finalidad de activar la tierra Fuller contaminada con aceite dieléctrico libre de PCBs con miras a la reincorporación de las tierras Fuller activadas a los procesos de regeneración del aceite dieléctrico.

Uno de los estudios evaluados para la activación de tierra Fuller, con miras a su reutilización, es el trabajo presentado por (Mervat, 2012); el cual empleó bentonita para adsorber contaminantes de aceite de transformadores; la bentonita fue sometida a procesos de activación mediante tratamientos de desmineralización ácida. La diferencia entre la bentonita y la bentonita activada radica en su estructura, debido a que el tratamiento de activación que sufre la bentonita activada distorsiona la estructura mineral y elimina iones metálicos (Mervat, 2012).

Esta metodología buscaba modificar las propiedades de la superficie del mineral mediante tratamientos ácidos de distinta naturaleza produciendo la destrucción del mineral por disolución de la capa octaédrica, generando sílice amorfa procedente de la capa tetraédrica lo cual conlleva a un considerable incremento de la superficie específica, aumentando también la capacidad de intercambio iónico y la actividad catalítica. Mervat, concluyó que las variaciones en las arcillas obtenidas dependen del tipo de ácido utilizado, el tiempo de contacto y la temperatura, dando lugar a diferentes productos con diversas propiedades, fue así como encontró que la bentonita activada por 2 horas tiene mejor capacidad para regenerar el aceite dieléctrico; pero le confiere mucha acidez al aceite por lo cual no es recomendable. Por otra parte, autores como (Benites, 2001), el cual realizó tratamientos ácidos para la activación de Bentonita; encontró que con un tiempo de contacto de 1,5 horas se logran las condiciones óptimas para regenerar el aceite.

Además de los estudios presentados anteriormente, se han desarrollado investigaciones como la presentada por (Villa, 2006), en la cual se realiza un lavado de la tierra Fuller contaminada con soluciones de Hidróxido de Sodio (NaOH) y Cloruro de Sodio (NaCl), en donde se encontró que las eficiencias de remoción de los contaminantes se ven influenciadas por la concentración a la cual estén las soluciones de lavado y en el proceso de colocar en contacto la solución

básica con la tierra Fuller contaminada se comprobó que es más eficiente realizando un calentamiento a 105 °C a la solución acuosa.

Por otro lado, se evaluó la técnica de lavado de suelos, la cual consiste en hacer circular a través de los suelos contaminados (en este caso se aplicó para la tierra Fuller contaminada con aceite dieléctrico libre de PCBs) una disolución que permita realizar la desorción y solubilización de los contaminantes (Van Benschoten, 1997); esta técnica es fundamentalmente usada para suelos contaminados con compuestos orgánicos semivolátiles, hidrocarburos derivados del petróleo y sustancias inorgánicas como cianuros y metales pesados, y es menos eficaz para tratar compuestos orgánicos volátiles y pesticidas (Avogadro A, 1994). El tipo de disolución de lavado utilizada depende de los contaminantes que se hallen en el suelo, se ha encontrado que se usa agua a una temperatura de 98 °C solamente, para tratar contaminantes que se disuelven fácilmente en el agua o agua con ácidos, para extraer metales y contaminantes orgánicos, la eficacia de esta técnica depende del grado de adsorción del contaminante, controlado por una serie de propiedades del suelo como el pH, la textura, la capacidad de intercambio catiónico, la mineralogía y el contenido de materia orgánica (Reed B, 1996).

Ecopetrol ha realizado algunos estudios relacionados con el tratamiento de suelos contaminados con compuestos orgánicos persistentes y peligrosos, la cual ha obtenido patentes para el tratamiento biológico de lodos aceitosos y de perforación (números de patentes CO4370778 (A1) de 1996; CO4370765 (A1) de 1996), que en muchos casos y por analogía podría ser aplicable al caso del aceite dieléctrico y pueden llegar a ser una tecnología adecuada para el tratamiento de la tierra Fuller contaminada con aceite dieléctrico; en estas tecnologías patentadas para limpiar suelos contaminados usan solventes orgánicos para la extracción de los contaminantes; buscan reducir la contaminación por aceite dieléctrico en la tierra hasta los niveles permitidos por la resolución 1170 de 1997 del DAMA. Adicional a esto, la Agencia de Protección Ambiental (EPA) concluyó que los tratamientos físico químicos como: la extracción dan buen resultado para separar contaminantes peligrosos de tierra, sedimentos y lodos residuales; ya que generalmente estas tecnologías de tratamiento son efectivas en cuanto a costos y pueden concluirse en periodos cortos en comparación con las tecnologías de biorremediación.

Al final de los tratamientos de activación, es necesario realizar una caracterización de la tierra Fuller, con el fin de evaluar la calidad de la tierra activada. Una de las características evaluadas fue el contenido de SiO₂ y Al₂O₃ presente en las tierras activadas, debido a que la tierra Fuller está compuesta esencialmente por minerales del grupo de las esmectitas y cuyos óxidos de silicio, magnesio, hierro y aluminio son intercambiables; es por esto que se consultó los estudios realizados por (Yan Zhimin, 2003), los cuales demuestran que la estructura de la tierra Fuller

está basada en grupos tetraédricos de óxidos de silicio (SiO_2) y presentan la propiedad de sustituir el átomo de silicio (Si^{4+}), situado en el centro de los tetraedros, por otro de menor carga como el aluminio (Al^{3+}), este intercambio iónico es el responsable de la capacidad adsorbente de las tierras Fuller y en los procesos de desaluminación estudiados por (Laburu, 1999) se demuestra como de la tierra Fuller contaminada se remueve el Al^{3+} de la estructura por reacciones químicas, aumentando así la cantidad de Si^{4+} en la tierra, la cual confiere mayor capacidad adsorbente.

Por otro lado, autores como Alavec y Pickering (1981) han realizado estudios sobre los efectos de pH en mezclas de tierras Fuller como caolinita y bentonita. En dicho estudio la adición de ácidos dio como resultado un incremento en la adsorción de metales pesados y un aumento en la capacidad para regenerar los aceites y grasas; pero le confiere mucha acidez al aceite (Espinel, 2008). Además, la solubilidad de muchos contaminantes inorgánicos cambia en función del pH y normalmente su movilidad disminuye con altos valores de pH, por lo que es importante conocer este parámetro en la tierra Fuller activada.

Otro de los parámetros necesarios para evaluar la calidad de las tierras activadas es la determinación de los sólidos volátiles, (Alexander, 2010) en su investigación mencionó que los sólidos volátiles son directamente proporcionales al contenido de hidrocarburos en el suelo, por lo tanto al ser la tierra Fuller un material de origen inorgánico, indica que lo que aporta materia orgánica a las tierras es prácticamente el propio contaminante en este caso el aceite dieléctrico que permanece después de los tratamientos de activación.

Finalmente, la densidad aparente es una propiedad que está relacionada con la textura y el contenido de materia orgánica que presenta un material; En la investigación presentada por (Taboada & C.R, 2008), habla de esta propiedad como una medida de la cantidad de contaminante que está inmerso en los poros del sólido. Con base a lo anterior, es importante conocerla debido a que evidencia el contenido de aceite dieléctrico que permanece.

Se puede concluir que la gestión ambiental de residuos peligrosos tanto a nivel nacional como internacional, requiere una adecuada clasificación y tratamientos específicos para los residuos, debido a que se carece en muchos casos de manuales o metodologías específicas como en el caso de la tierra Fuller contaminada con aceite dieléctrico libre de PCBs.

4. METODOLOGÍA

4.1 Materia Prima

4.1.1 Tierra Fuller UltraClear® contaminada

La materia prima usada fue Tierra Fuller UltraClear® contaminada con aceite dieléctrico libre de PCBs utilizada en los procesos de recuperación de aceite dieléctrico de transformador, la cual fue proporcionada por el Laboratorio Ambiental del Grupo de Investigaciones Ambientales GIA de la UPB.

4.1.2 Tierra Fuller UltraClear®.

Se utilizó tierra Fuller UltraClear®, la cual tiene el certificado de calidad del producto (ficha técnica) con las especificaciones de las composiciones en % P/P y sus propiedades (ver anexo 1); el cual sirvió como referencia para la caracterización fisicoquímica de la tierra Fuller activada en los diferentes tratamientos de activación.

4.2 Equipo de adsorción tipo torres de Percolación.

La experimentación se realizó en un equipo a escala piloto de adsorción tipo torres de percolación del Laboratorio Ambiental (Ver Fotografía 1), fue así como se realizaron los tratamientos de activación para la tierra Fuller contaminada con aceite dieléctrico con el fin de simular las columnas de filtración en donde se realiza el proceso de regeneración de aceite dieléctrico.



Fotografía 1: Equipo de adsorción tipo torres de percolación del Laboratorio Ambiental del GIA

Fuente: Fotografía tomada por Sara Agudelo Olarte. Medellín, 2014.

4.2.1 Condiciones de operación.

Los experimentos se realizaron en el equipo de adsorción (ver Fotografía 1) a una presión de 50 psi y un caudal promedio de 30 mL/seg, funciona con corriente eléctrica de 110 V y cuenta con dos columnas de vidrio conectadas en serie con un diámetro externo de 65 mm y un espesor de 7 mm, tienen una capacidad para tratar 250 g de tierra Fuller contaminada. Su funcionamiento consiste en ingresar la sustancia de interés por el cabezal superior, el cual tiene una válvula de entrada con un manómetro que permite monitorear la presión de entrada del sistema y retirar la sustancia por el cabezal inferior, el cual también presenta una válvula de salida con su respectivo manómetro; por la válvulas de entrada y salida se conectan las mangueras para el paso de la sustancia implicada en el tratamiento de activación. A continuación en la figura 2 se presenta un esquema del funcionamiento del equipo de adsorción tipo torres de percolación.

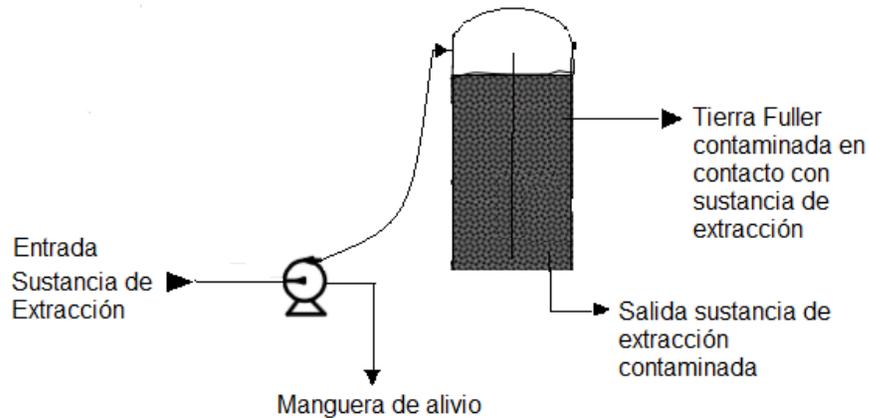


Figura 2: Esquema del funcionamiento del equipo de adsorción tipo torres de percolación del Laboratorio Ambiental del GIA.

4.3 Tratamientos de Activación.

4.3.1 Pre-tratamiento para la tierra Fuller contaminada.

Con el fin de tener una muestra representativa y manejable se realizó un procedimiento similar a la toma de muestras en suelos contaminados. En primer lugar se tomó la muestra a analizar y se homogenizó, luego se procedió a dividir la tierra en seis partes iguales tomándose tres partes, repitiéndose el procedimiento de homogenización, y así sucesivamente hasta obtener una cantidad característica de 250 g de tierra Fuller contaminada para realizar el tratamiento de activación. Este procedimiento se realizó para obtener la cantidad de muestra en cada tratamiento de activación (ver Fotografía 2).



Fotografía 2: Procedimiento de cuarteo realizado a la tierra Fuller contaminada.

Fuente: Fotografía tomada por Sara Agudelo Olarte. Medellín, 2014.

4.3.2 Tratamiento de Activación con agua a una temperatura de 98°C +/- 5 °C:

Este tratamiento de activación consiste en calentar previamente en una plancha de calentamiento marca Corning PC-351 el agua a 98 °C (371,15 K). Luego se pasa por las columnas del equipo de adsorción tipo torres de percolación por 250 g de tierra Fuller contaminada, se realizaron ensayos con tiempos de contacto de 1,0; 1,5 y 2,0 horas, luego se procedió al secado en una estufa de convección natural marca Memmert Une 600 a 105°C (378K) durante 24 horas.

4.3.3 Tratamiento de Activación Ácida

Para este tratamiento se llenaron las columnas del equipo de adsorción tipo torres de percolación con 250 g de tierra Fuller contaminada, se utilizaron los siguientes reactivos: ácido clorhídrico fumante al 37% marca Merck® y ácido Sulfúrico al 95-97% marca Merck® para preparar soluciones a concentraciones de 0,5 N, 0,25 N y 0,1 N para cada tipo de ácido; dichas soluciones se colocaron en calentamiento a una temperatura de 60°C (333,15K) durante 30 minutos (1800 segundos) en una plancha de calentamiento marca Corning PC-351 antes de ingresar al equipo, posteriormente se comenzó a operar el equipo y se realizaron ensayos con tiempos de contacto de 1,0; 1,5 y 2,0 horas para cada tipo de ácido y cada concentración mencionada anteriormente.

Después del tratamiento ácido se lavó con abundante agua de grifo durante 2h (7200 segundos) y se pasó por un filtro de tamaño de poro de 150 milímetros en un erlenmeyer con desprendimiento lateral al vacío, luego se procedió al secado en una estufa de convección natural marca Memmert Une 600 a 105°C (378K) durante 24 horas.

4.3.4 Tratamiento de Extracción con Solvente.

Para este proceso de activación (SciELO, 2013) se colocaron en las columnas 250 g de tierra contaminada con aceite dieléctrico a activar. Se trabajó con solventes: hexano y éter ambos marca Merck®, los cuales tienen un grado de pureza del 99%, dichos solventes se calentaron a una temperatura de 130°C (403,15K) para el hexano y 110°C (383,15K) para el Éter, durante 30 minutos (1800 segundos) en una plancha de calentamiento marca Corning PC-351 antes de ingresar al equipo. Posteriormente, el tratamiento de extracción se realizó durante 1,0; 1,5 y 2,0 horas para cada uno de los solventes seleccionados. Al final de la extracción se lavó con abundante agua de grifo durante 2 h (7200 segundos) y se pasó por medio de un filtro de tamaño de poro de 150 milímetros en un erlenmeyer con desprendimiento lateral al vacío, luego se procedió al secado en una estufa de convección natural marca Memmert Une 600 a 105 °C (378 K) durante 24 horas.

4.3.5 Tratamiento en medio básico

En este método de activación (Villa, 2006), inicialmente se llenaron las columnas con la tierra adsorbente a activar. Se utilizó los siguientes reactivos: Hidróxido de Sodio (NaOH) y Cloruro de Sodio (NaCl) ambos grado reactivo marca Merck® y se prepararon soluciones al 10%, 15%, 20% y 30% en peso, dichas soluciones fueron sometidas a calentamiento a temperatura de 105 °C (378,15 K) durante 30 minutos (1800 segundos) en una plancha de calentamiento marca Corning PC-351 antes de ingresar al equipo de columnas de filtración y se realizó la extracción por un tiempo de 1,0; 1,5 y 2,0 horas para cada una de las soluciones mencionadas anteriormente, luego se lavó con abundante agua de grifo durante 2 h (7200 segundos) y se pasó por un filtro de tamaño de poro de 150 milímetros en un erlenmeyer con desprendimiento lateral al vacío, finalmente se procedió al secado en una estufa de convección natural marca Memmert Une 600 a 105°C (378 K) durante 24 horas.

4.4 Caracterización físico-química de las tierras adsorbentes activadas

Con el fin de evaluar la calidad de la tierra Fuller activada por los diferentes tratamientos de activación y posteriormente seleccionar el tratamiento óptimo, se realizaron pruebas como: Fluorescencia de Rayos-X, densidad aparente, sólidos volátiles y potencial de hidrógeno a cada una de las tierras activadas.

4.4.1 Fluorescencia de Rayos-X

Se determinó la cantidad de óxidos como: SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO, Na₂O, K₂O, P₂O₅, SO₃, los cuales estaban presentes en la ficha técnica de la tierra Fuller UltraClear®, por medio de la técnica de Fluorescencia de rayos-x en un equipo marca Bruker y Philips S8 tiger Eco. Centrándose el análisis de resultados en SiO₂ y Al₂O₃, los cuales son los indicadores de la capacidad adsorbente de la tierra Fuller.

4.4.2 Densidad Aparente o Volumétrica

La densidad aparente o volumétrica se determinó mediante el método de la probeta (Aguilera H, 1989), se tamizó en una malla N° 10 (2 mm) cada lote de tierra Fuller activada. Se determinó la densidad aparente por diferencia de pesos entre la probeta llena y vacía.

4.4.3 Sólidos Volátiles

Para la determinación de los sólidos volátiles, se pesó entre 3 g y 6 g para cada lote de tierra Fuller activada por los diferentes métodos de activación y se determinó el contenido de sólidos totales volátiles mediante el método EPA-160.3 a una temperatura de 550 °C en una mufla marca Terrígeno serie 1546, finalmente la diferencia de peso se empleó para calcular el porcentaje de material perdido por ignición.

4.4.4 Potencial de Hidrógeno

Se realizó la medición del pH para cada lote de tierra Fuller activada por los diferentes tratamientos de activación, siguiendo el método EPA-9045D, el cual consiste en tomar una muestra de 20 g de tierra Fuller activada, llevándose a un matraz de 50 mL, se le adicionó 50 mL de agua destilada y se agitó durante una hora en una plancha marca Corning PC-351. Finalmente, se procedió a realizar la medición del pH en un pH metro SCHOTT CG843P.

4.5 Selección del tratamiento óptimo.

Finalmente para la selección del tratamiento óptimo se tuvieron en cuenta los resultados de la caracterización fisicoquímica de las tierras Fuller activadas, seleccionando los mejores resultados que presentaran más similitud con la ficha técnica de la Tierra Fuller UltraClear®. A continuación en la figura 3 se presenta un diagrama, donde se describe el proceso llevado a cabo para la selección del tratamiento óptimo.

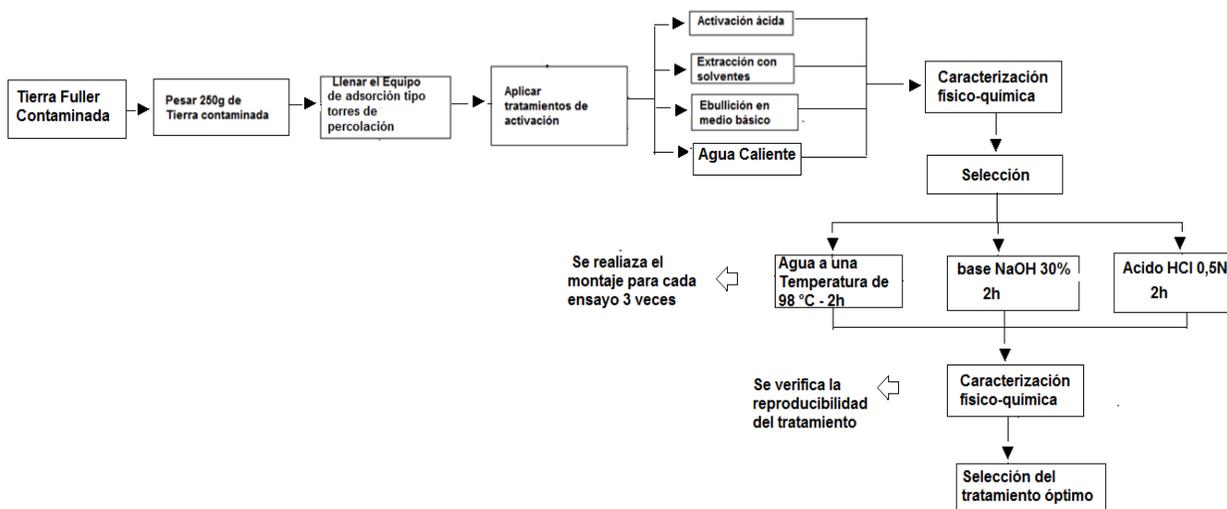
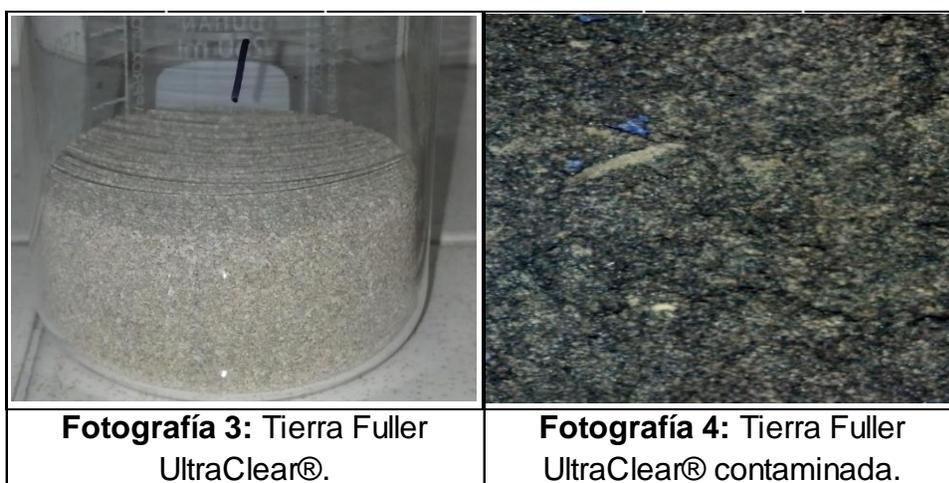


Figura 3: Diagrama del proceso de selección para el tratamiento de activación óptimo.

5. ANÁLISIS Y RESULTADOS

En las fotografías presentadas a continuación, se puede observar la tierra Fuller ultraClear® utilizada como punto de referencia, la tierra Fuller contaminada que fue sometida a los tratamientos de activación y las tierras Fuller activadas, con el fin de mostrar la apariencia de cada una de ellas y visualizar los cambios ocasionados por los diferentes procesos de activación.



Fuente: Fotografía tomada por Sara Agudelo Olarte. Medellín, 2014.

<p>Fotografía 5: Tierra Fuller activada mediante tratamiento básico con NaOH 30% P/P durante 2 h.</p>	<p>Fotografía 6: Tierra Fuller activada mediante tratamiento ácido con HCl 0.5 N durante 2 h.</p>	<p>Fotografía 7: Tierra Fuller activada mediante tratamiento con Agua a una temperatura de 98 °C +/- 5 °C durante 2 h.</p>	<p>Fotografía 8: Tierra Fuller activada mediante tratamiento con solventes hexano durante 2 h.</p>

Fuente: Fotografía tomada por Sara Agudelo Olarte. Medellín, 2014.

Con base a la apariencia física final de las muestras, se observa que el tratamiento básico logra una apariencia similar a la tierra Fuller UltraClear®; a diferencia de los demás tratamientos en donde la tierra permanece con un color similar a la tierra Fuller UltraClear® contaminada, según Villanueva, 2011, esto puede ser debido a que el aceite presenta mayor afinidad con el medio básico y por lo tanto hay una mayor remoción del aceite dieléctrico en la tierra, arrojando una mejor apariencia de la tierra fuller activada por este método.

En la Tabla 1 se presentan los resultados más relevantes para los tratamientos de activación aplicados a la tierra Fuller UltraClear® contaminada, seguidamente se explicara cada uno de los análisis físico-químicos realizados.

Tabla 1: Tratamientos de activación realizados a la tierra Fuller contaminada

Muestra	Método empleado	Equipo	% Sólidos Totales Volátiles	% P/P de SiO ₂	% P/P de Al ₂ O ₃	Densidad Aparente g/L	Potencial de hidrógeno (pH)
Tierra Fuller activada con HCl 0,5N 2h	Activación ácida	Columnas de Filtración	8,31	42,4	31	359,13	3,95
Tierra Fuller activada con hexano 2h	Activación con solventes	Columnas de Filtración	9,35	-----	-----	342,43	7,01
Tierra Fuller activada con NaOH 30% 2h	Activación con bases	Columnas de Filtración	6,8	28,7	36,3	384,5	6,94
Tierra Fuller activada con Agua a una temperatura de 98°C 2h	Activación con agua	Columnas de Filtración	9,74	42,6	28,8	312,1	6,46
Tierra Fuller UltraClear® certificada	-----	-----	4,66	66	12,2	512,71	6,7
Tierra Fuller UltraClear® contaminada	-----	-----	22,36	28,3	39,3	174,17	6,16

5.1 Sólidos Volátiles

En la Figura 4 se puede observar el % de sólidos volátiles presente en la tierra Fuller certificada y la tierra fuller contaminada utilizada para su posterior activación. La tierra Fuller UltraClear® certificada es un material de origen inorgánico lo cual se confirma con su contenido de sólidos volátiles con un 4,7 %, mientras que la tierra Fuller UltraClear® contaminada contiene un 22,4% de sólidos volátiles lo cual indica el contenido de aceite presente en la tierra Fuller (Alexander, 2010).

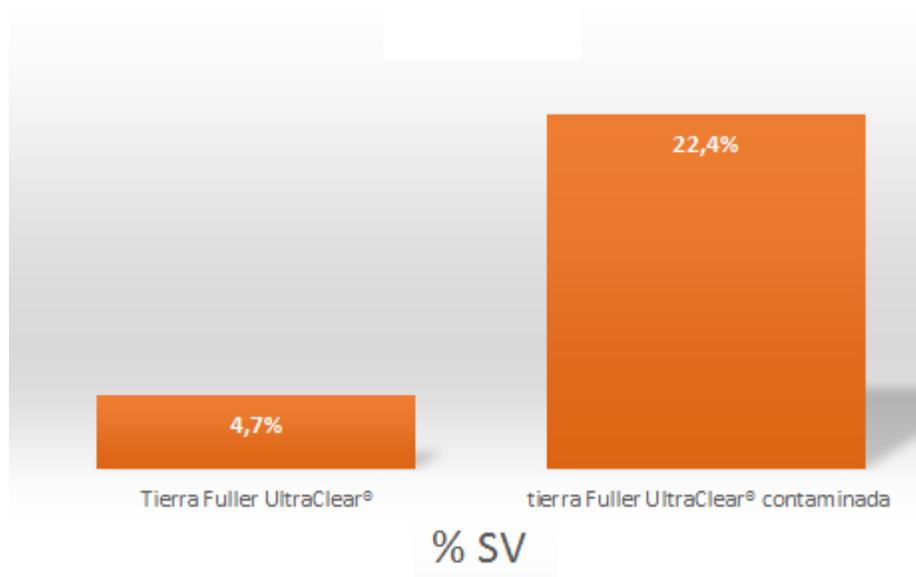


Figura 4: Porcentaje de sólidos volátiles tierra Fuller UltraClear® y contaminada UltraClear® contaminada.

El porcentaje de remoción de los sólidos volátiles es fundamental para establecer el tipo de tratamiento que remueve el aceite de forma más eficiente. Se encontró que mayores porcentajes de remoción se obtuvieron con la activación en medio básico de 69,60% con NaCl al 30 % durante 2 horas y de 77,44% con NaOH al 30 % durante 2 horas, lo anterior es debido a que el NaOH y NaCl tienen la habilidad de saponificar el aceite (Mervat, H. 2012), lo cual conlleva a que presente más afinidad a este medio básico y se remueva más fácilmente de la tierra Fuller. Según (Villanueva, 2011), cada adsorbente utilizado en los tratamientos de activación presenta afinidades diferentes y esta afinidad es la que define que adsorbente va a eliminar el contaminante en mayor proporción, es por esto que en la Figura 5 se puede evidenciar los diferentes porcentajes de remoción que presentan los tratamientos de activación aplicados.



Figura 5: Porcentaje de remoción de sólidos volátiles de la tierra fuller con los tratamientos de activación.

En la Figura 5, se puede observar como los tratamientos con solvente (éter de petróleo y hexano), los cuales obtuvieron porcentajes de remoción del 61,9 % y del 58,2 % respectivamente no son los más adecuados para remover el aceite dieléctrico de la tierra Fuller UltraClear® contaminada, lo cual no coincide con lo presentado por Dupont & Gokel 2007; quienes mencionaron en su publicación que los tratamientos con solventes son los más adecuados para retirar contaminantes orgánicos de sedimentos o tierras; lo cual no se evidenció para la tierra Fuller UltraClear® contaminada; esto debido a que en dicha publicación solo evaluaron los tratamientos ácidos frente a los tratamientos con solventes.

También se pueden observar diferencias en los porcentajes de remoción obtenidos entre los tratamientos ácidos con HCl y H₂SO₄, los cuales obtuvieron porcentajes de remoción del 62,8 % y 49,2 % respectivamente, presentando mejores resultados la activación con HCl; según (Mervat, 2012), quién estudió la activación ácida en bentonitas, habla de esta activación como una desmineralización que centra su actividad en la estructura de la tierra Fuller y no en la remoción del contaminante y que depende principalmente del tipo de ácido usado, por lo tanto se podría decir que para remover el aceite dieléctrico presente en la tierra Fuller contaminada, es mejor usar HCl debido a que presenta más afinidad por el aceite dieléctrico y por lo tanto presenta mayor remoción.

El tratamiento de activación con agua a una temperatura de 98°C removi6 el 54 % del aceite dieléctrico presente en la tierra Fuller contaminada, esto demuestra lo expuesto por (Villanueva, 2011) y est6 acorde con el principio fundamental de la

química que habla de que el agua y el aceite no se mezclan y por tal motivo no es la sustancia que presenta más afinidad al aceite.

5.2 Fluorescencia de Rayos X

En la tabla 2, se observa una comparación entre los resultados de la ficha técnica de la tierra Fuller UltraClear® entregada por el proveedor y la misma tierra analizada, se encontró un porcentaje de error para el SiO₂ del 6,8 % y para el Al₂O₃ del 13,2 %, estas desviaciones se tomaron como referencia para precisar el punto de partida de esta investigación y poder calcular las eficiencias de los tratamientos de activación, debido a que el contenido de SiO₂ y Al₂O₃ es importante, porque son los responsables de la capacidad adsorbente a este material (Emilia García Romero, 2006).

Tabla 2: Resultados de Fluorescencia de Rayos X de la tierra Fuller UltraClear®

% P/P	Resultados	Ficha técnica	%Error
SiO₂	66,0%	70,9%	6,8%
Al₂O₃	12,2%	14,1%	13,2%
MgO	5,3%	5,7%	7,7%
Fe₂O₃	4,4%	5,3%	17,6%
CaO	2,0%	1,6%	21,0%
K₂O	1,1%	1,3%	13,1%
P₂O₅	0,9%	0,8%	6,0%
Na₂O	0,1%	0,3%	80,0%
SO₃	0,03%	0,03%	0,0%

La capacidad adsorbente de este material se da por el intercambio iónico que ocurre entre el ión Si⁴⁺ y el ion Al³⁺ (Camargo, 2009), en las Figuras 6 y 7 se observa como la tierra Fuller UltraClear® inicia con un contenido de SiO₂ del 66,6 % P/P y de Al₂O₃ de 12,2 % P/P y al ser utilizada en los procesos de percolación del aceite dieléctrico se realiza el intercambio iónico entre los enlaces Si-O-Al los cuales son los que tienen afinidad a los compuestos orgánicos, en este caso el

aceite dieléctrico y se modifica las propiedades superficiales de la tierra Fuller, dando lugar a una disminución en el contenido de SiO_2 a un 28,3 % P/P y a un aumento en el contenido de Al_2O_3 a 39,3% P/P.

Por tal motivo, en los tratamientos de activación realizados se buscó remover el aluminio de la estructura de la tierra Fuller UltraClear® contaminada por medio de reacciones químicas, buscando así sustituir la migración del ion aluminio, por los iones de Si^{4+} , lo cual llevan a la estabilización de la estructura y a maximizar la capacidad de intercambiar iones, esta capacidad es la responsable de las propiedades adsorbente de dichas tierras (Gutiérrez, 2011). Se encontró que el tratamiento de activación con agua a una temperatura de 98 °C durante 2 h logra mayor activación obteniéndose valores de 42,6 %P/P para el SiO_2 y del 28,8 %P/P para el Al_2O_3 , lo que representa una eficiencia en el tratamiento de activación del 64,5 % para el SiO_2 y del 42,3 % para el Al_2O_3 .



Figura 6: Porcentaje P/P de SiO_2 de las Tierras Fuller activadas, UltraClear® y UltraClear® contaminada.



Figura 7: Porcentaje P/P de Al₂O₃ de las Tierras Fuller activadas, UltraClear® y UltraClear® contaminada.

Para los tratamientos de activación ácida se obtuvieron resultados de 42,4 % P/P de SiO₂ y 31 % P/P de Al₂O₃, con una eficiencia en el tratamiento de 64,2 % para el SiO₂ y del 39,35 % para el Al₂O₃, lo que representa un aumento del SiO₂ y coincide con la publicación de (Wen Tien Tsai, 2005) quien habla de que la activación ácida produce sílice amorfa, la cual es responsable de aumentar la capacidad adsorbente de la tierra Fuller.

Por otro lado, con los tratamientos de activación con NaOH se encontró que el contenido de SiO₂ fue del 28,7 % P/P y para el Al₂O₃ fue del 36,3 % P/P lo que representa una activación del 0,4% para el SiO₂ y del 3% para el Al₂O₃, lo que indica que en este tratamiento no presentó intercambio iónico y por lo tanto no se aumentó la capacidad adsorbente de la tierra Fuller. Según la publicación de (Cardona, 2006) cuando se pone en contacto minerales ricos en alúmina con hidróxido de sodio, ocurre el proceso Bayer, que en lugar de favorecer el intercambio iónico, ayuda a la producción de óxidos de aluminio.

5.3 Potencial de hidrógeno

El potencial de hidrógeno (pH) es un análisis que se realizó a las tierras fuller activadas, debido a que el pH es un indicador de la calidad de la tierra Fuller activada puesto que para reintegrarlas a los procesos de regeneración del aceite dieléctrico en los transformadores, es necesario que tengan un pH neutro que no afecte las propiedades del aceite dieléctrico.

En el anexo 2 se presentan los valores de pH obtenidos en cada tratamiento y su porcentaje de error con respecto al valor teórico presentado en la ficha técnica de la tierra Fuller UltraClear®. En este se puede evidenciar que para el tratamiento de activación ácida los porcentajes de error son de alrededor del 30%, debido a que los pH obtenidos están alrededor de 4,00 unidades de pH, lo que indica que las tierras activadas al momento de reintegrarlas a los procesos de regeneración del aceite dieléctrico le puede transferir acidez al aceite, lo cual no es recomendable porque puede cambiar sus propiedades (Espinell, 2008).

En la Tabla 3 se presentan los valores de pH obtenidos para los tratamientos con agua a una Temperatura de 98 °C +/- 5°C, los cuales fueron los resultados con menor porcentaje de error de un 5% con respecto a la tierra Fuller UltraClear® certificada, por lo tanto este es el tratamiento más adecuado debido a que no presenta un cambio en el pH significativo, por lo cual se puede decir que no se ve afectada las propiedades de solubilidad al activar las tierras Fuller contaminadas por medio de este tratamiento (Martínez, 2005).

Tratamiento	Identificación	pH	%Error Absoluto
Activación con agua a una temperatura de 98 °C +/- 5 °C	Agua a una temperatura de 98 °C +/- 5 °C 1h	6,29	6,13%
	Agua a una temperatura de 98 °C +/- 5 °C 1,5h	6,34	5,36%
	Agua a una temperatura de 98 °C +/- 5 °C 2 h	6,46	3,66%

Tabla 3: Valores de pH para el tratamiento con agua a una temperatura de 98 °C +/- 5 °C

5.4 Densidad Aparente o Volumétrica

La densidad aparente está relacionada con la textura del suelo y el contenido de materia orgánica; es por esto que autores como (Taboada & C.R, 2008) sostienen que la densidad aparente es una medida de la cantidad de contaminante que está inmerso en los poros del sólido y se relaciona también con la cantidad de sólidos volátiles, debido a que representan la cantidad de aceite que persiste a pesar de los diferentes tratamientos de activación.

En la Tabla 4 se presentan los mejores resultados obtenidos en los diferentes tratamientos en comparación con la densidad aparente reportada en la ficha técnica de la tierra Fuller UltraClear®, encontrando que el mejor resultado es el presentado por las tierras activadas con NaOH, lo cual es consecuente con la investigación de Taboada, 2008, al igual que lo reportado en el análisis de sólidos volátiles, donde este es el tratamiento que presenta una mayor remoción del aceite dieléctrico. Por lo tanto se puede decir que a mayor remoción de sólidos volátiles, mayor es la densidad aparente, debido a que existe una mayor limpieza del contaminante en los poros.

Resultados Densidad Aparente	
Identificación	Densidad (g/L)
Ficha técnica tierra Fuller UltraClear®	512,71
Tierra Fuller Contaminada	174,17
Activación Ácida HCl 0,5N 2h	359,13
Activación Ácida H ₂ SO ₄ 0,5N 2h	338,53
Extracción con Éter de Petróleo 2h	364,63
Extracción con Hexano 2h	342,43
Ebullición en medio básico con NaOH 30% 2h	384,50

Tabla 4: Resultados para la Densidad Aparente.

Finalmente, luego de evaluar los análisis físico-químicos se determinó que el tratamiento con agua a una temperatura de 98°C +/- 5°C fue el tratamiento óptimo para activar la tierra Fuller UltraClear® contaminada con aceite dieléctrico libre de PCBs, debido a que es el tratamiento que presenta una mayor activación de los parámetros SiO₂ y Al₂O₃, los cuales son los responsables de la capacidad adsorbente y las tierras activadas, con un pH de 6,49 que no modifica las propiedades del aceite, porcentaje de sólidos volátiles de 9,74; por lo tanto, se puede decir que las tierras activadas, recuperan parte de la capacidad adsorbente y pueden ser reincorporadas a los procesos de regeneración del aceite dieléctrico.

6. Conclusiones

Para los tratamientos de activación ácida, se puede concluir que el tipo de ácido es un factor importante en la activación de la tierra fuller contaminada con aceite dieléctrico, debido a que se observa una diferencia cuando se usa H_2SO_4 o HCl , presentando mejores resultados la activación con HCl con porcentajes de remoción del aceite dieléctrico del 62,8 %, en comparación con los del H_2SO_4 que presenta un porcentaje de remoción del 49,2 %; esto debido a que el HCl presenta mayor afinidad por el aceite dieléctrico que el H_2SO_4 .

Los tratamientos de activación ácida le transfieren acidez al aceite dieléctrico, debido a que la tierra Fuller activada queda con un pH de alrededor de 4,00 unidades, por lo cual no es recomendable reincorporar estas tierras a los procesos de regeneración del aceite dieléctrico debido a que este pH puede modificar las propiedades del aceite.

En los tratamientos de activación ácida se obtuvieron resultados de 42,4 % P/P de SiO_2 y 31 % P/P de Al_2O_3 , lo que evidencia una producción de sílice amorfa y por lo tanto un aumento en la capacidad adsorbente de la tierra Fuller.

En los tratamientos de activación con $NaOH$ no se evidencia un aumento de los minerales SiO_2 y Al_2O_3 , esto debido a que cuando se pone en contacto minerales ricos en alúmina con hidróxido de sodio, ocurre el proceso Bayer, que en lugar de favorecer el intercambio iónico, ayuda a la producción de óxidos de aluminio.

Para todos los tratamientos se evidenció que la activación mejora a medida que aumenta el tiempo de contacto y la concentración del adsorbato utilizado.

El tratamiento de activación que presenta una mayor remoción de aceite dieléctrico, es el tratamiento de activación con $NaOH$ al 30 % P/P durante 2 h con un porcentaje de remoción del 77,44%, debido a que el aceite dieléctrico es mas a fin al $NaOH$ que a las demás sustancias utilizadas.

El tratamiento óptimo es la activación con agua a una temperatura de $98\text{ }^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ durante 2 horas; debido a que presenta una limpieza de la tierra Fuller contaminada, en la cual se elimina el aceite dieléctrico y queda con propiedades muy similares a la tierra Fuller UltraClear®. Presentando una eficiencia en el tratamiento de activación del 64,5 % para el SiO_2 y del 42,3% para el Al_2O_3 , los cuales son los responsables de la capacidad adsorbente de la tierra Fuller, un pH de 6,49 que no modifica las propiedades del aceite y un porcentaje de sólidos volátiles de 9,74.

Este proyecto, debe continuar su parte experimental con el fin de obtener reproducibilidad en los datos obtenidos hasta ahora y seguir experimentando con diferentes tiempos de contacto, donde se puede determinar los tiempos óptimos y cuál es el tratamiento que da una mejor recuperación del aceite. Además se deben realizar tratamientos combinados para determinar si dan mejores recuperaciones.

7. Bibliografía

- A.R, L. (2007). *Regeneration of insulating mineral oil by carbonated amorphous calcium phosphate chitosan adsorbent*. Transicheme.
- Agencia de Protección Ambiental (EPA). (2003). *Manejando sus Residuos Peligrosos una guía para pequeñas empresas*. Washington Estados Unidos.
- Alexander, A. E. (2010). *Un método de gestión ambiental adecuado para el tratamiento y la disposición final de un residuo peligroso caso: tierra fuller contaminada con aceite dieléctrico*.
- Alonso, I. G. (23 de Marzo de 2015). *Brettis*. Obtenido de <http://www.brettis.com/Tutorial/08Transformadores.pdf>
- Artero, J. (2009). Mantenimiento Moderno de Transformadores de Potencia. *Decimo Tercer Encuentro Regional Iberoamericano de Cigré*.
- Arturo. (2009). *Mantenimiento moderno de transformadores de potencia*. Cigré: Decimo tercer encuentro regional iberoamericano de Cigré.
- Avogadro A, R. R. (1994). *Technologies for environmental Cleanup: toxic and hazardous waste management*. Netherlands: Kluwer academic Publishers.
- Benites, V. C. (2001). Activación de diatoma para ser utilizada en el blanqueado de aceite de soya. *Análisis Científicos UNALM*.
- Camargo, L. G. (2009). *Desaluminización de zeolita tipo Y, por tratamientos hidrotermico y acido*. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander.
- Campodocs. (23 de Marzo de 2015). Obtenido de http://campodocs.com/articulos-enciclopedicos/article_88510.html
- Cardona, M. (2006). Minimización de residuos: una política de gestión ambiental empresarial. *Revista de producción mas limpia*, 46.
- Catalina. (23 de Marzo de 2015). Obtenido de http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/lic/ponce_o_e/capitulo4.pdf
- Emilia García Romero, M. S. (2006). *Las arcillas propiedades y usos*. Madrid.

- Geankoplis. (1998). *Procesos de Transferencia*. Mexico: Continental.
- Gutiérrez, M. T. (2011). *Zeolitas Características y Propiedades*. Mexico: Instituto nacional de investigaciones nucleares .
- Hergrill & Co. (25 de Febrero de 2014). Obtenido de www.hergrill.co/web/index.php/es/
- IDEAM. (2011). Informe nacional de generacion y manejo de residuos o desechos peligrosos en Colombia. Bogotá.
- Keller T, H. I. (2010). *Estimation of reference bulk density from soil particle size distribution and soil organic matter content*. Geoderma.
- Martínez, M. G. (2005). *Análisis técnico y económico de la recuperación de los aceites dieléctricos con tierra Fuller y desludificación de bobinados en transformadores*. Guayaquil - Ecuador: Escuela superior politecnica del litoral.
- Melvin Duran Rincon, N. C. (2006). Alternativas de tratamiento para tierras Fuller contaminadas con aceite dielectrico. *Scientia et Technica*, 32.
- Mervat, H. (2012). Effect of Bentonite on the Properties of Liquid insulating oil. *World Academy of Science*, 1089 - 1095.
- Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible de Colombia. (2011). *Decreto 291 de la Resolucion N° 222*.
- Ministerio de Ambiente, Vivienda y desarrollo territorial de la Republica de Colombia . (2008). *Decreto 1299*.
- Murray, H. (1999). Applied clay mineralogy today and tomorrow. Clay Miner.
- Reed B, C. P. (1996). Flushing of a Pb (II) contaminated soil using HCl, EDTA . Journal of environmental Engineering.
- Rosenberg. (2003). *New Technologies for used oils and lubricants Reprocessing and Regeneration International Center for Science and High technology*. Moscú.
- Scielo. (7 de Octubre de 2013). Obtenido de Regeneration and Uilization of spent bleaching clay: www.scielo.org.ar/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0327
- Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*. (2005). American public. Por E.W. Rice, Baird R.B., Eaton dC, y L.S. Clesceri. American Public Health Association, American Water Works Association, & Water Environment Federation.
- Taboada, M., & C.R, A. (2008). *Fertilidad Física de los suelos* . Buenos Aires: Universidad de Buenos Aires.
- Van Benschoten, M. R. (1997). Evaluation and analysis of soil washing for seven lead-contaminated soils. Journal of environmental Engineering.

Van Deuren, W. (s.f.). *Remediation Technologies Screening matrix and Reference guide*. Obtenido de www.epa.gov/tio/remed.htm

Villanueva, E. E. (2011). *Escalamiento de un proceso de adsorción para hidrocarburos pesados y regeneración de adsorbente*. Universidad ciudad Bolívar.

Wen Tien Tsai, C. W. (2005). Characterization and adsorption properties of diatomaceous earth modified by hydrofluoric acid etching. *ScienceDirect*.

Yan Zhimin, Z. (2003). *On the acid-Dealumination of Usy Zeolite*.

8. Anexos

8.1 Certificado de la tierra Fuller UltraClear®.

ULTRA-CLEAR®

Clarification Media

Ultra-Clear® is a high-performance adsorbent media that removes polar compounds in jet fuel to assure it meets product specifications such as thermal stability, microseparator, and water reaction. Ultra-Clear granules have a large, highly active surface area that adsorbs oil soluble surfactants, organometallic compounds such as copper-complexes, and particulate matter that would jeopardize jet fuel specifications.

The attributes that make Ultra-Clear granules a high-performance jet fuel treatment solution readily lend themselves to other applications. Ultra-Clear effectively removes color bodies, surfactants, water, free fatty acids, organic oxides, and other polar contaminants from a wide range of oils, liquids, and waxes.

Mineral Description

Ultra-Clear from Ochlocknee, Georgia is a high performance Attapulgite mineral. Its low bulk density and high absorptivity allows higher liquid holding capacity. Our mineral processing maximizes the granule's micropore space. Heat treatments result in a hard, inert granule with a high resistance to attrition.

Product Options

Ultra-Clear granules are available in three standard mesh sizes for use in fixed-bed clay treaters or clay-packed filter cartridges (bags or cloth).

Typical Analysis

Compound	% wt.
SiO ₂	70.85
Al ₂ O ₃	14.06
MgO	5.71
Fe ₂ O ₃	5.34
CaO	1.62
K ₂ O	1.30
P ₂ O ₅	0.84
Na ₂ O	0.25
SO ₃	0.03
Total	100.00

Typical Properties

	8/16 MESH	16/30 MESH	30/60 MESH	
	31	32	32	Density lbs./ft ³
	1.0	1.0	1.0	Free Moisture
	LVM	LVM	LVM	Volatile Classification
	4.6	4.6	4.6	Loss on Ignition wt%
	6.7	6.7	6.7	pH
	76.0	71.7	78.2	Hardness
	0.4	1.6	8.8	Particles million/lb.

8.2 Resultados de pH para los diferentes tratamientos de activación

Lectura de pH			
Tratamientos	Identificación	pH	%Error Absoluto
	Certificado	6,70	N.A
	Tierra Fuller Contaminada	6,16	8,00%
Activación Acida con HCl	HCl 0,1N 1h	4,79	28,57%
	HCl 0,1N 1,5h	4,82	28,04%
	HCl 0,1N 2h	4,15	38,14%
	HCl 0,25N 1h	4,80	28,43%
	HCl 0,25N 1,5h	4,52	32,50%
	HCl 0,25N 2h	4,45	33,56%
	HCl 0,5N 1h	4,14	38,24%
	HCl 0,5N 1,5h	4,51	32,63%
	HCl 0,5N 2h	3,95	41,04%
Activación Acida con H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄ 0,1N 1h	4,35	35,01%
	H ₂ SO ₄ 0,1N 1,5h	4,46	33,37%
	H ₂ SO ₄ 0,1N 2h	4,48	33,17%
	H ₂ SO ₄ 0,25N 1h	4,17	37,79%
	H ₂ SO ₄ 0,25N 1,5h	4,45	33,55%
	H ₂ SO ₄ 0,25N 2h	3,94	41,25%
	H ₂ SO ₄ 0,5N 1h	4,14	38,23%
	H ₂ SO ₄ 0,5N 1,5h	4,74	29,24%
	H ₂ SO ₄ 0,5N 2h	4,17	37,73%
Extracción con solventes	Éter de petróleo 1h	6,05	9,77%
	Éter de petróleo 1,5h	6,06	9,57%
	Éter de petróleo 2h	6,07	9,47%
Extracción con solventes	Hexano 1h	6,68	0,34%
	Hexano 1,5h	6,88	2,61%
	Hexano 2h	7,01	4,56%
Activación en medio básico	NaOH 10% 1h	6,05	9,77%
	NaOH 10% 1,5h	6,13	8,57%
	NaOH 10% 2h	6,07	9,47%
	NaOH 15% 1h	6,06	9,62%
	NaOH 15% 1,5h	6,14	8,42%
	NaOH 15% 2h	6,08	9,32%

Tratamientos	Identificación	pH	%Error Absoluto
Activación en medio básico	NaOH 20% 1h	6,16	8,12%
	NaOH 20% 1,5h	6,14	8,42%
	NaOH 20% 2h	6,14	8,32%
	NaOH 30% 1h	6,91	3,18%
	NaOH 30% 1,5h	6,88	2,61%
	NaOH 30% 2h	6,96	3,84%
Activación en medio básico	NaCl 10% 1h	5,98	10,82%
	NaCl 10% 1,5h	6,06	9,59%
	NaCl 10% 2h	6,04	9,91%
	NaCl 15% 1h	6,06	9,59%
	NaCl 15% 1,5h	6,09	9,17%
	NaCl 15% 2h	6,04	9,82%
	NaCl 20% 1h	6,11	8,87%
	NaCl 20% 1,5h	6,09	9,17%
	NaCl 20% 2h	6,09	9,07%
	NaCl 30% 1h	6,15	8,26%
	NaCl 30% 1,5h	6,14	8,34%
	NaCl 30% 2h	6,12	8,60%
Activación con agua caliente 98 °C +/- 5 °C	Agua caliente 98 °C +/- 5 °C 1h	6,29	6,13%
	Agua caliente 98 °C +/- 5 °C 1,5h	6,34	5,36%
	Agua caliente 98 °C +/- 5 °C 2 h	6,46	3,66%

