

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

MAESTRÍA EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA AMBIENTAL

**“DESARROLLO DE MEMBRANAS POROSAS A PARTIR
DE ARCILLA PARA EL ABLANDAMIENTO DE AGUA”**

TESIS

PRESENTA

I.Q. en A. CARLOS EDUARDO ZAVALA GÓMEZ

DIRIGIDA POR

DR. VÍCTOR PÉREZ MORENO

SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO, SEPTIEMBRE 2015.



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Química
Maestría en Ciencia y Tecnología Ambiental

**“DESARROLLO DE MEMBRANAS POROSAS A PARTIR DE ARCILLA PARA
EL ABLANDAMIENTO DE AGUA”**

Presenta:


Carlos Eduardo Zavala Gómez

Dirigido por:

Dr. Víctor Pérez Moreno

SINODALES

Dr. Víctor Pérez Moreno
Presidente


Firma

Dr. Rufino Nava Mendoza
Secretario


Firma

M. en C. Gustavo Pedraza Aboytes
Vocal


Firma

M. en C. Ma. Eustolia Rodríguez Muñoz
Suplente

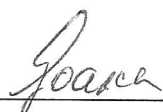

Firma

Dr. Rodrigo Velázquez Castillo
Suplente


Firma



M.S.P. Sergio Pacheco Hernández
Director de la Facultad



Dra. Ma. Guadalupe F. Loarca Piña
Director de Investigación y Posgrado

Centro Universitario
Querétaro, Qro.
Septiembre del 2015
México

Resumen

En base a las propiedades que tienen las arcillas son consideradas como materia prima para la elaboración de membranas. Se sabe que estos materiales son aglomerados fácilmente y que poseen características de intercambio iónico, así como la capacidad de adsorción en el tratamiento de aguas. El propósito de este trabajo es utilizar arcillas naturales mexicanas para obtener membranas porosas. La técnica para la elaboración de estas membranas consta de la compactación de la arcilla y su posterior sinterización. En el prensado de la materia prima (arcilla) fueron utilizados aditivos como lubricantes y aglutinantes. El prensado se realizó en una prensa hidráulica de 2.5 a 7.5 toneladas. La sinterización se realizó en una mufla de 500 °C a 1,000 °C.

La materia prima se caracterizó mediante difracción de rayos X (XRD), fluorescencia de rayos X (XRF) y fisisorción de nitrógeno. La membrana se caracterizó mediante difracción de rayos X (XRD), fisisorción de nitrógeno así como microscopia electrónica de barrido (MEB). Por fluorescencia de rayos X se determinó que la arcilla está compuesta principalmente de óxidos de silicio, aluminio, hierro, calcio y potasio. Por fisisorción de nitrógeno se obtuvieron las isotermas de adsorción-desorción de la arcilla y membrana calcinada a 500 °C y 800 °C respectivamente. De acuerdo con las isotermas se deduce que la arcilla es un material mesoporoso. Por los anteriores resultados se infiere que las membranas desarrolladas pueden ser aplicadas en los procesos de microfiltración. Finalmente en la evaluación de las membranas se obtuvo una disminución de un 40 % en la dureza total, por lo cual se concluye que las arcillas son una buena opción para el desarrollo de membranas porosas, debido a su bajo costo y abundancia.

Abstract

Based on the properties that clays have, they are considered raw material for membrane preparation, it is known that these materials agglomerate easily and that they possess ion exchange characteristics as well as adsorption capacity for water treatment. The purpose of this work is to use natural Mexican clays to obtain porous membranes. The technique to elaborate the membranes developed in this work consists of the compaction of clay and its subsequent sintering. In the pressing of the raw material additives were used as lubricants and binders. The pressing was performed in a hydraulic press at 2 to 4 tons. The sintering was realized in a muffle at 500 °C to 1,000°C. The raw material was characterized using X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), and nitrogen physisorption. The membrane was characterized using X-ray diffraction (XRD), nitrogen physisorption as well as scanning electron microscopy (SEM). By X-ray fluorescence it is determinate that clay is mainly composed of oxides such as silicon, aluminum, iron, calcium and potassium. By nitrogen physisorption, the adsorption and desorption isotherms were obtained of the calcined clay and membrane at 500 °C and 800 °C respectively , according to the isotherms it is infer that the clay is a mesoporous material. From these results, it is inferred that the membranes developed in this study can be applied in microfiltration processes. Finally, in the evaluation of the membrane it was obtained up to 40 % decrease in total hardness , so it is concluded that the clay is a good option for the development of porous membranes, due to their low cost and abundance.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico brindado durante la realización de este proyecto.

A mis padres, porque creyeron en mí y porque me sacaron adelante, dándome ejemplo digno de superación y entrega, porque en gran parte gracias a ellos, hoy puedo ver alcanzada mi meta, ya que siempre estuvieron impulsándome en los momentos más difíciles y porque el orgullo que sienten por mí, fue lo que me hizo ir hasta el final. Va por ustedes, por lo que valen, porque admiro su fortaleza y por lo que han hecho de mí.

A mis hermanos Gerardo y Ricardo, gracias por haber fomentado en mí el deseo de superación y el anhelo de triunfo en la vida. Mil palabras no bastarían para agradecerles su apoyo, su comprensión y sus consejos en los momentos difíciles.

A mis maestros quienes nunca desistieron al enseñarme aún cuando los hacia enojar, transmitieron además de sus conocimientos y experiencias para desenvolverme de manera exitosa en la vida, especialmente al Dr. Víctor Pérez Moreno y a la M. en C. Beatriz Verduzco Cuellar por todo su apoyo para la elaboración y culminación de esta tesis.

A los sinodales quienes estuvieron al pendiente de mi trabajo y desarrollo de esta tesis.

A todos los que me apoyaron para escribir y concluir esta tesis por su valioso apoyo, sincero e incondicional. Al Dr. Francisco Enrique Longoria Rodríguez y a la Dra. Maricela González Leal por sus valiosas contribuciones para la elaboración de este trabajo.

INDICE GENERAL

Contenido	Página
RESUMEN	i
ABSTRACT	ii
AGRADECIMIENTOS	iii
INDICE GENERAL	iv y v
INDICE DE FIGURAS	vi y vii
INDICE DE CUADROS	viii
1. INTRODUCCIÓN	1
2. MOTIVACIÓN DE LA PROPUESTA	3
3. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA	4
3.1 Generalidades del agua en México	4
3.2 Dureza en agua	5
3.3 Características y tipos de arcillas	6
3.4 Desarrollo y clasificación de membranas	10
4. HIPÓTESIS	17
5. OBJETIVOS	17
5.1 General	17
5.2 Específicos	17
6. METODOLOGÍA	18
6.1 Caracterización de la materia prima (arcillas)	18
6.2 Desarrollo de membranas porosas a partir de arcilla	21
6.3 Caracterización de las propiedades estructurales de la membrana	24
6.4 Evaluación de la eficiencia de las membranas, en la disminución de dureza en agua mediante el uso de membranas	25
7. RESULTADOS	26
7.1 Caracterización de la materia prima (arcillas)	26
7.2 Desarrollo de membranas porosas a partir de arcilla	39
7.3 Caracterización de las propiedades estructurales de la membrana	46
7.4 Evaluación de la eficiencia de las membranas, en la disminución de dureza en agua mediante el uso de membranas	50

8. CONCLUSIONES

54

9. REFERENCIAS

57

INDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1	Yacimiento de arcilla en “La Solana” ubicado en el municipio de Querétaro	18
2	Proceso para elaborar membranas	21
3	Difractogramas de la arcilla natural mexicana a 25°C	28
4	Difractogramas de la arcilla natural mexicana calcinada a 500°C	28
5	Difractogramas de la arcilla natural mexicana calcinada a 800°C	29
6	Difractogramas de la arcilla natural mexicana calcinada a 1,000°C	29
7	Barrido que muestra la presencia del Bario	33
8	Barrido que muestra las señales de Zr, Sr, Y y Rb	33
9	Barrido donde se observan pequeñas cantidades de Zn y Ga y nuevamente la presencia de Rb	34
10	Barrido que muestra la presencia de Fe, Mn y Ti	34
11	Barrido que muestra la señal de Ca, K y Ti	35
12	Barrido que muestra potasio y al azufre en concentraciones muy bajas, ya en el límite de detección	35
13	Barrido que muestra al silicio	36
14	Barrido que muestra al aluminio	36
15	Barrido que muestra al magnesio y sodio, en una posición angular de 20.5 y 22.5 grados 2θ , respectivamente	37
16	Curvas de adsorción y desorción de la arcilla	38
17	Clasificación IUPAC curvas de adsorción	39
18	Molde utilizado para la elaboración de membranas tubulares	39
19	Molde utilizado para la elaboración de membranas planas	40
20	Aspecto físico de la pastilla sin aditivos	40
21	Elaboración de membranas	41

22	Membranas a diferente presión y concentraciones de aglutinante y lubricante	42
23	Membranas a diferente presión y concentraciones de aglutinante y lubricante sinterizadas a 500°C	43
24	Membranas a diferente presión y concentraciones de aglutinante y lubricante sinterizadas a 800°C	44
25	Membranas a diferente presión y concentraciones de aglutinante y lubricante sinterizadas a 1,000°C	45
26	Difractograma de la membrana de arcilla natural mexicana calcinada a 800°C	46
27	Microscopia electrónica de barrido de la membrana antes de ser evaluada	48
28	Microscopia electrónica de barrido de la membrana antes de ser evaluada	49
29	Curvas de adsorción y desorción de la membrana elaborada con arcilla	50
30	Reactor de acrílico utilizado para realizar las pruebas	51
31	Gráfica evaluación de membrana 1	53
32	Gráfica evaluación de membrana 2	53
33	Gráfica evaluación de membrana 3	53

INDICE DE CUADROS

Cuadro		Página
1	Índices de dureza del agua	5
2	Tipos de membranas de acuerdo al material de construcción, estructura y geometría	12
3	Clasificación de membranas de acuerdo a su naturaleza, estructura, aplicación y mecanismo de acción	13
4	Procesos de separación utilizando membranas	14
5	Análisis de los difractogramas a diferentes temperaturas	27
6	Condiciones de medición para los barridos	31
7	Resultados del análisis semi cuantitativo	32
8	Caracterización del agua a evaluar	52

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, se conoce que existen problemas en el uso de los recursos hídricos, en particular del agua dulce, esto debido a la creciente demanda y menor disponibilidad causada por diversos factores como: la contaminación, entre los cuales se pueden citar las altas concentraciones de sales, la sobreexplotación, y los efectos del cambio climático, debido a la evaporación de las presas por altas temperaturas, y a la descongelación de los glaciales (ONU, 2009). En la zona centro de nuestro país el suministro de agua, entre otros, ha sido mediante la explotación de agua subterránea, la cual contiene diversas especies químicas, entre ellas Ca^{2+} y Mg^{2+} que ocasionan que el agua sea considerada con una mayor dureza total (Can-Chulim y col., 2011) (Chávez y col., 2010). La dureza total es la suma de las durezas individuales causada por la presencia de iones de calcio, magnesio, estroncio y bario en forma de carbonato o bicarbonato. Este tipo de agua ocasiona depósitos o incrustaciones en las tuberías, por lo que afectan la vida media de las cañerías, calentadores y regaderas, impidiendo y obstruyendo el paso del agua, lo que ocasiona un gran problema ya que se deben estar cambiando las tuberías constantemente.

La norma oficial mexicana de agua para consumo humano establece como límite permisible en agua una concentración de 500 mg/l de dureza expresada como CaCO_3 (NOM-127-SSA1-1994). En concordancia a la Organización Mundial de Salud, OMS, quien ha adoptado como concentración máxima deseable 100 mg/l de CaCO_3 , y como concentración máxima admisible 500 mg/l (WHO, 2011).

La dureza total del agua en México, y/o en el centro del país principalmente en Querétaro, se presenta entre 170 mg/L y 435 mg/L, estos valores de dureza entran en la clasificación de agua dura y muy dura (Ledesma, 2012) (Gómez y col., 2014) (Pacheco-Martinez J., Arzate-Flores J., 2007). Por lo cual se busca disminuir la concentración de dureza del agua. Para la disminución de la dureza total en agua existen tecnologías convencionales: suavizadores, resinas de intercambio iónico,

ósmosis inversa, electroósmosis y, diálisis. Por otra parte, las membranas son una tecnología más económica para la remoción de las sales del agua, por lo que se considera de gran importancia que este tipo de procesos sean mejorados (Baeltios y col., 2002).En consecuencia, el objetivo general de este trabajo fue el desarrollo de membranas microporosas a partir de arcilla para el ablandamiento de agua.

2. MOTIVACIÓN DE LA PROPUESTA

El agua en el estado de Querétaro, México es un agua dura para el consumo humano. Se tienen datos de la Comisión Estatal de Agua (CEA) de 20 pozos de los cuales se obtuvieron concentraciones de 214 hasta 1825 mg/l, y de los cuales 10 pozos tuvieron concentraciones mayores a los 500 mg/l. Estos valores superan lo señalado en la Norma Oficial Mexicana para agua potable.

En este trabajo se plantea el desarrollo de una tecnología innovadora y económica utilizando arcillas para el ablandamiento de agua. Esto debido al crecimiento continuo del estado de Querétaro que demanda nuevas fuentes de obtención de agua en cantidad y calidad.

Las arcillas han sido usadas por el hombre, desde la manufactura de utensilios de cocina, vasijas de barro hasta piezas finas de porcelana (Besoain y col., 1985). Eventualmente se han elaborado membranas elaboradas a partir de arcilla que se han utilizado para la purificación de agua (Anbri y col; 2008), sin haber considerado su capacidad reductora de dureza total, lo que en esta tesis se propone.

3. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

3.1 Generalidades del agua en México.

El agua dulce del mundo es un recurso esencial para la vida, cerca del 70 % de la superficie terrestre está cubierta por agua, sin embargo, el 97 % es agua salada y el 3 % es agua dulce. De este último porcentaje, el 75 % se encuentra inaccesible en los polos y en acuíferos muy profundos. Más aún, de ese 3 % de agua dulce que hay en el mundo, sólo el 25 % es utilizable para los seres vivos.

En México, el promedio nacional de disponibilidad de agua es de aproximadamente de 4 916 metros cúbicos por habitante al año. No obstante, que en el sureste es de 15 270 metros cúbicos anuales de disponibilidad, y prácticamente en el resto del país es de 1 930 metros cúbicos anuales. De esta agua disponible, el 77 % se destina al uso agrícola; 14 % al servicio público urbano y el 9 % al uso industrial. La precipitación pluvial en México varía considerablemente en los estados del país. El estado de Querétaro es una de las entidades más áridas de México, ocupando el octavo lugar, presenta una precipitación anual promedio de 736 mm, comparado con Tabasco que es el estado con la mayor precipitación en el país, de 2 095 mm, y con Baja California Sur que es la menor en el país, con 160 mm, (Comisión Nacional del Agua, 2004 y 2005).

Los problemas de escasez de agua en México se han agravado en las últimas décadas, lo que genera mayor tensión en la competencia por el recurso hídrico. El conflicto está asociado a un conjunto de causas que varían por región geográfica o por sector. La principal causa es el crecimiento desmedido de la población, así como la urbanización mal planeada (Sainz, J., Becerra, M., 2003).

3.2 Dureza en agua

La dureza total es la suma de las durezas individuales causada por la presencia de iones de calcio, magnesio, estroncio y bario en forma de carbonato o bicarbonato. Este tipo de agua ocasiona depósitos o incrustaciones en las tuberías, por lo que afectan la vida media de las cañerías, calentadores y regaderas, impidiendo y obstruyendo el paso del agua, lo que ocasiona un gran problema ya que se deben estar cambiando las tuberías constantemente (WHO, 2011). Esta dureza total se expresa en miligramos por litro de carbonato de calcio y es un factor determinante en lo que concierne a la calidad del agua, ya que puede causar problemas severos en equipos domésticos y tuberías como se mencionó anteriormente, esto también afecta la capacidad de formar espuma de detergentes entre otras. La dureza total presente en el agua se clasifica de acuerdo a la concentración de carbonatos que esta contenga (cuadro 1).

Cuadro 1. Índices de dureza del agua

Denominación	mg/l
Muy Suaves	0-15
Suave	16-75
Medias	75-150
Duras	150-300
Muy Duras	Mayor a 300

(Julián-Soto, F. 2010)

El límite máximo permisible en agua para consumo humano en México establece una concentración de 500 mg/l de dureza expresada como CaCO_3 (NOM-127-SSA1-1994).

Para la disminución de dureza total en agua existen equipos como lo son los suavizadores, también llamado descalcificador o ablandador de agua. Estos son aparato que, por medios mecánicos, químicos y/o electrónicos trata el agua para

reducir el contenido de sales minerales y así evitar incrustaciones en tuberías y depósitos de agua.

3.3 Características y tipos de arcillas.

La palabra arcilla proviene del latín “argilla” y ésta del griego “argos” o “argilos” (blanco), por el color del material usado en cerámica. Las arcillas han sido los materiales preferidos por el hombre para la manufactura de utensilios que sirven en la cocción y el consumo de sus alimentos, de vasijas de barro para almacenar y añejar el vino, de piezas finas de porcelana, así como pisos de mosaico y embaldosados (Besoain y col., 1985).

La arcilla químicamente puede ser designada como un producto de la meteorización, la cual contiene una serie de materiales que con frecuencia se identifican con el caolín. Por su composición variable, el término de arcilla no indica una material único, debido a que pueden contener: Silicio (Si), Aluminio (Al), Hierro (Fe), así como elementos alcalinos y alcalinotérreos. Estas arcillas son generalmente de tamaño inferior a 2 μm , constituidas principalmente por aluminosilicatos de origen secundario y componentes accesorios, primarios, secundarios u orgánicos. En las arcillas radica gran parte de la actividad fisicoquímica del suelo (García y col., 1999).

Los silicatos de aluminio constituyen un gran número de minerales, entre ellos las arcillas. Estos silicatos minerales son integrantes de las rocas: feldespatos y micas. El silicato de aluminio constituye en la naturaleza la sillimanita y la mullida. Las arcillas, que entran en las tierras son aluminosilicatos hidratados; pura y con un mínimo de hidratación, forma la colineta o tierra de porcelana, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$; constituye, además la marmolitina, $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{O}_2\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_2.n\text{H}_2\text{O}$; la hoaloesita, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4.n\text{H}_2\text{O}$. Las arcillas ordinarias son de colores rojos u oscuros debido a impurezas férricas o al *humus* en mezcla. Sometidas al fuego, sólo sufren fusión o vitrificación; característica que es el fundamento de su aplicación a la cerámica,

unido, como es bien conocido, al de su viscosidad, plasticidad, por causa del carácter coloidal del barro.

La alúmina se obtiene por combustión del aluminio y por calcinación de los hidróxidos o de sales de aluminio y ácido volátil. Amorfo; de color blanco; absorbente. Insoluble en agua, e inalterable por los ácidos. Cristalino constituye en la naturaleza el corindón; que granudo e impurificado es el esmeril; constituye, además el zafiro, la amatista oriental, la esmeralda oriental, el rubí y el topacio oriental, piedras preciosas en las cuales la alúmina cristalizada está coloreada por impurezas. La alúmina o trióxido de aluminio cristaliza en la hiposingonía trigonal en su variedad alúmina alfa romboédrica.

La alúmina, Al_2O_3 tiene la estructura cristalina de la alúmina $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ guarda analogía con la red del óxido de magnesio, puede ser referida a una red de empaque hexagonal de iones de óxido, O_2 - con cationes Al^{3+} dispuestos simétricamente en los dos tercios de los huecos que dejan los átomos de oxígeno. La estructura del corindón ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) puede considerarse como una red cristalina compacta de grupos o “moléculas” Al_2O_3 dispuestas como una celda unida romboédrica y a la que corresponde sólo un grupo Al_2O_3 , por repartirse cada uno entre ocho celdas colindantes. La sinfonía cristalina a que pertenecen las variedades más estables del Al_2O_3 .

La sílica SiO_2 se presenta en diversas variedades cristalinas: en la naturaleza constituye la sílice o cuarzo con seis variedades cristalinas: *cuarzo*, *tridimita* y *cristobalita*; y otras: *coesita* y *keatita*. Las variedades cuarzo, tridimita y cristobalita, bien conocidas poseen una estructura cristalina de red tridimensional continua de tetraedros SiO_4 , con silicio (Si) en el centro del tetraedro y con sus cuatro enlaces dirigidos hacia los cuatro O es común a dos tetraedros. De cada variedad se conocen, a su vez, dos sub variedades denominándose α la de baja temperatura y β la de alta temperatura, y debidas a ligeros cambios en la disposición de los tetraedros SiO_4 : así, la cristobalita beta presenta una estructura semejante a la de

wurtzita donde cada átomo de carbono corresponde con los de azufre (S) y zinc (Zn) y situados los átomos de O es común a dos tetraedros. El nombre de cristobalita que se da a una de las variedades inestables de la sílice, se debe al haber sido descubierta en el Cerro de S. Cristóbal, junto a Pachuca; también se descubrió allí la tridimita.

La gran estabilidad del cuarzo frente al calor y a los reactivos es bien conocida. Insoluble en agua, aunque no pueda engendrar por reacción con agua al ácido silícico, por su conducta es un óxido ácido. Tampoco se disuelve a la temperatura ambiente, ni en los demás disolvente ordinarios. Pero, es ligeramente atacado por el agua a temperatura superior a 150 °C: la solubilidad aumenta en proporción directa con la temperatura; crece también, con el menor tamaño del grano de su polvo; el cuarzo considerado amorfo (como el vítreo) pulverizado es algo más soluble.

Los silicatos tienen en general resistencia química, aunque muchos silicatos minerales sean atacables por el ácido clorhídrico, y en grado mayor conforme disminuye la electronegatividad del metal; y, en general, son atacados por ácido sulfúrico fluorhídrico. Algunos silicatos pueden sufrir intercambio de iones, como las zeolitas. Ha sido difícil establecer normas generales sobre la conducta química de los silicatos por el gran número de ellos (Bargalló y col., 1962).

Tipos de arcillas:

- Arcilla figulina: es aquella que contiene impurezas como la arena, la caliza y los óxidos de hierro.
- Arcilla refractaria: es rica en óxidos metálicos y tiene la propiedad de ser muy resistente al calor.
- Arcilla roja: esta clase la integra generalmente un depósito de tipo marino formado por los restos de materiales calcáreos y ferríferos, polvo volcánico, restos

de esponjas silíceas, dientes de tiburón, etc. El color rojizo proviene por lo común de sus componentes férricos. Se ha encontrado que estos depósitos son muy extensos, y cubren hasta el 60 % de la superficie marina.

- Arcilla ferruginosa: contiene en su composición diferentes cantidades y tipos de óxido de hierro y puede ser de color amarillo, ocre e inclusive negra, debido al óxido de hierro hidratado, mientras que las arcillas rojas contienen, por lo general, un óxido conocido como hematita. Esta particularidad de las arcillas explica por qué en algunas regiones el barro es negro o rojizo, lo cual incide en los colores de la cerámica que se fabrica a partir de estos materiales. Por ejemplo el barro negro de Oaxaca, tan distinto de la cerámica ocre o rojiza de la zona central del valle de México.

- Arcilla magra y arcilla grasa: estos materiales contienen cierto grado de impurezas, lo que afecta sus propiedades plásticas, es decir, que a mayor contenido de impurezas se obtiene una pasta menos plástica al amasarla con agua.

- Arcilla de batán: llamadas también tierras de batán, debido al uso que tuvieron en el "batanado" de las telas y de las fibras vegetales como el algodón. Este proceso consistía en limpiar las fibras formadas en la máquina (batán) eliminando la materia grasa mediante la adición de arcilla, por lo general del tipo esmectita, cuyo nombre proviene del griego smektikós: "que limpia."

- Arcilla marga: es un material impermeable y frágil, con un contenido de caliza de entre 20 % y 60 % aproximadamente.

- Arcillas de esquisto o pizarra: las constituyen formaciones antiguas que se presentan en forma de estratos o de plaquetas paralelas que se han dividido por la presión del suelo.

- Arcilla atapulgita: también conocida como tierra de Florida o floridrín, aunque algunas veces se le llamó tierra de Fuller. El último apelativo se empleó también para denominar a las sepiolitas. Actualmente la atapulgita es llamada paligorskita.
- Arcilla bentonita: nombre comercial de las arcillas tipo montmorillonita, las que, tratadas con compuestos químicos a minados por ejemplo, (dodecilamonio) se vuelven repelentes al agua —hidrofóbicas—, aunque mantienen gran afinidad por las especies orgánicas, en particular los aceites, las grasas y los colorantes o pigmentos naturales (ILCE, 2011).

La composición de las arcillas está representada por la formula general:
 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$ (Silicoaluminato hidratado)

Las arcillas se han usado para la elaboración de:

- Catalizadores
- Fabricación de papel
- Moldes de fundición
- Campo farmacéutico
- Fabricación de nuevos materiales

3.4 Desarrollo y clasificación de las membranas.

Las membranas son estructuras con capacidades de transformar, por medio de flujo, la composición de un sistema el cual contenga una fase mayoritaria de líquido, vapor o gas. Estas permiten el paso preferencial de ciertas especies químicas a través de su estructura. La separación de una mezcla o sistema se realiza por la acción de gradientes de naturaleza, como pueden ser la concentración, fuerzas electromagnéticas, temperatura, presión, potencial eléctrico (De la Casa, E.J., 2006).

Las membranas pueden ser fabricadas a partir de todo tipo de materiales, polímeros, cerámicos, carbón, metales, etc., y de combinación de ellos. De acuerdo a su estructura se pueden distinguir membranas sólidas, líquidas, simétricas, no simétricas, porosas, no porosas, simples, así como compuestas. Sus formas microscópicas de éstas pueden ser: Placas, tubos, fibras huecas y monolitos multicanales (Bentama y col., 2002).

El espesor de la mayoría de las membranas varía desde nanómetros hasta milímetros. Las membranas muy delgadas son susceptibles a fallas mecánicas, mientras que las muy gruesas requieren de más material, lo que implica costos elevados, y reduce la permeabilidad y el área por unidad de volumen. El tamaño de poro de membranas típicas varía desde 3 - 4 Angstroms hasta 10 micrómetros. El límite superior de poro puede incrementarse como se requiera, considerando que algunas mallas, filtros o tamices se consideran como membranas. Sin embargo, el límite de 10 micrómetros es compatible con las medidas que se consiguen mediante porosimetría de mercurio (Beltsios y col., 2002).

Puesto que la tecnología de membranas es amplia, se les ha clasificado considerando diferentes aspectos. Principalmente, se hace con base al material de construcción, estructura y geometría, como se muestra en el Cuadro 2 (Torres, 1993).

Cuadro 2. Tipos de membranas de acuerdo al material de construcción, estructura y geometría

Tipo	Material	Compuestos
Material	Polímero orgánico	Poliamidas, polibenzilamida, polibenzilhidracina, etc.
	Polímero inorgánico	Zeolíticas.
	Cerámico	Carbón, alúmina-zirconia, zirconia-ytria, alúmina- titania y alúmina.
	Metálico	Paládio, Plata, Paládio - Níquel, etc.
Estructura	Densa	No hay poros; son las metálicas.
	Porosa	Hay meso y microporosidad, todas menos las metálicas.
	Homogénea (no soportada)	Toda la porosidad está distribuida en forma homogénea.
	Asimétrica (soportada)	Los poros están distribuidos en forma no homogénea.
	Composita	Metálica - cerámica.
Geometría	Multicanal	Placas y discos, 3 a 25 cm.
	Tubular	Longitudes de 30 cm a 2 m; diámetro interior de 2 mm a 7.6 cm.
	Plana	Panales hexagonales de 1 a 10 cm, por lado y decenas de tubos empacados de 50 cm a 2 m de largo.

Lacey propone otra clasificación de las membranas y sugiere que éstas pueden agruparse de acuerdo a su naturaleza, estructura, aplicación y mecanismo de acción como se muestra en el Cuadro 3.

Cuadro 3. Clasificación de membranas de acuerdo a su naturaleza, estructura, aplicación y mecanismo de acción

Clasificación	Membranas
NATURALEZA DE ORIGEN	Sintéticas
	Naturales
ESTRUCTURA	Porosas
	Densas
	Asimétricas
	Líquidas
APLICACIÓN	Sistema gas - gas
	Sistema gas - líquido
	Sistema líquido-líquido
	Sistema gas - sólido
	Sistema sólido - sólido
MECANISMO DE ACCIÓN	De adsorción
	De difusión
	De intercambio iónico
	Osmóticas
	No selectivas

Una de las aplicaciones más importantes de las membranas, como se mencionó, es la separación de compuestos de una mezcla, cuando ésta es difícil de lograr por medios convencionales. En el Cuadro 4 se muestran algunos ejemplos de procesos de separación que utilizan membranas (Lacey, 1972).

Cuadro 4. Procesos de separación utilizando membranas.

Proceso	Material que fluye	Fuente motriz	Material retenido	Tamaño de poro, nm
Microfiltración	Aguas y especies disueltas	Diferencia de presión (68.95 kPa)	Material suspendido (sílica, bacterias, etc.)	100 - 1,000
Diálisis	Iones y solución orgánica de bajo peso molecular	Diferencia de concentración	Materiales disueltos y suspendidos con peso > 1,000 u.a.	10 - 100
Ultrafiltración	Agua y sales	Diferencia de presión (68.95 - 689.5 kPa)	Biológicas, coloidales y macromoléculas	1 - 10

Durante los últimos 25 años se ha incrementado significativamente el desarrollo de los procesos tecnológicos mediante campos temáticos interdisciplinarios basados en la utilización de membranas sintéticas, orgánicas entre otras. Estas membranas presentan un amplio campo de aplicación para la remoción de especies químicas de fluidos: ósmosis, ósmosis inversa, diálisis, microfiltración, ultrafiltración, separación de gas y reactores separadores (membranas catalíticas) (Fritzmann y col., 2007).

Estos procesos de filtración son aplicados en la industria química, petroquímica, bioquímica, nuclear y de alimentos (Araújo, 2012). La tecnología de membranas es una alternativa prometedora para tratamiento de agua convencional, debido a que pueden disminuir la turbidez, bacterias y otros microorganismos, así como los compuestos orgánicos responsables del color. Las membranas pueden transformar aguas tratadas en agua potable, así como remover sales disueltas en agua de mar, una propiedad no mostrada en los tratamientos convencionales.

Cuando se realiza la compactación de un material en polvo, se densifica el producto. La densidad máxima se presenta cuando hay las suficientes partículas finas para llenar los espacios entre las partículas gruesas. Al reducir la macroporosidad se obtiene como consecuencia un incremento en la densidad. El área superficial de las

partículas es una función de la distribución de los tamaños de partícula y de la forma de las partículas. Una característica tal como la permeabilidad está gobernada por la porosidad y el área superficial, además la permeabilidad es una medida de flujo conducido a través de los huecos entre las partículas. Debido a esto resulta importante considerar un control de la granulometría de la arcilla (Pérez y col., 2012).

En base a las propiedades que tienen las zeolitas y las arcillas (silicoaluminatos) se les considera como materia prima para el desarrollo de filtros (García y col., 1999). Pérez y col., muestran la posibilidad que existe de aglomerar estos materiales, los cuales presentan características de intercambio iónico y capacidad de adsorción en el tratamiento de aguas. El desarrollo de membranas a base de silicoaluminatos, tiene como objetivos:

- Crear membranas con distribución de poros homogénea.
- Obtener membranas con estabilidad fisicoquímica adecuada.
- Definir en las membranas una porosidad que permita la separación selectiva de una mezcla.
- Obtener una elevada permeabilidad en las membranas.

Pérez y Col., en el 2004 describen estas propiedades como importantes para inducir mediante el control de las variables durante la preparación de las membranas la remoción de especies químicas del agua, como son las sales.

En el estado de Querétaro hay diferentes tipos de arcilla, entre éstas se identifican la arcilla magra y la ferruginosa, las cuales se encuentran de manera abundante. Estas arcillas pueden ser usadas para el desarrollo de membranas para disminuir la concentración de sales en el agua (Alvarez-Manilla et al., 2002).

Se cuentan con estudios previos de las muestras de arcilla y sus características presentan alta pureza (Fakhfakh y col., 2010) (Bouzerara y col., 2009), lo cual las

hace atractivas para considerarlas como materia prima en la elaboración de membranas y su posible aplicación en procesos de separación.

4. HIPÓTESIS

Las membranas de microfiltración, constituidas de arcillas de silicoaluminatos, en condiciones controladas en los procesos de prensado y sinterización tienen la capacidad para la disminución de la dureza total en agua.

5. OBJETIVOS

5.1 Objetivo general

Desarrollar membranas microporosas, constituidas de arcillas, con capacidad de disminuir la dureza total del agua.

5.2 Objetivos particulares

1. Caracterizar las propiedades físico-químicas de la materia prima (arcillas).
2. Diseñar y desarrollar membranas microporosas, constituidas de arcillas.
3. Caracterizar las propiedades estructurales de la membrana.
4. Determinar la capacidad de disminución de dureza total, en agua potable, de las membranas microporosas.

6. METODOLOGÍA

La investigación y desarrollo experimental se llevó a cabo en los laboratorios de la Maestría en Ciencia y Tecnología Ambiental (MCTA) en el Campus Aeropuerto, en el laboratorio de Maestría en Ciencias Ambientales 2 y en el laboratorio de Análisis Instrumental de la Facultad de Química.

6.1 Caracterización de las propiedades físico-químicas de la materia prima (arcillas).

6.1.1 Ubicación, recolección de las muestras de arcillas: La recolección de la arcilla se realizó en la zona ladrillera, ubicada en el yacimiento de “La Solana” (20°44.303’N-100°23.342’W), en el estado de Querétaro, México (Figura 1). Para la recolección de las arcillas se utilizaron bolsas de muestreo de 20 kilos.



Figura 1. Yacimiento de arcilla en “La Solana” ubicado en el municipio de Querétaro.

6.1.2 Preparación, conservación de las muestras de arcilla: La muestra obtenida se trituró y homogenizó en malla de -50, +80 micras y se almacenó en un recipiente hermético de plástico.

6.1.3 Determinación de la estructura cristalina.

Para el análisis por Difracción de rayos X de la arcilla esta no requirió una preparación previa, por lo que la materia prima fue colocada en el portamuestras del equipo.

Las estructuras cristalinas presentes en las arcillas se determinaron mediante los patrones de difracción de las muestras en polvo a diferentes temperaturas 25, 500, 800 y 1 000 °C (Hristov y col., 2012).

Los difractogramas se obtuvieron en un difractómetro D8 Advance de la marca Bruker usando una radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15406$ nm) en el rango de $10\text{-}80^\circ$ en 2θ (Gómez y Col., 2010).

El cálculo del tamaño de cristalito se realizó con la ecuación de Scherrer.

6.1.4 Composición elemental de la arcilla.

Se realizaron dos tipos de preparación de muestras:

Polvos sueltos. Las muestras se molieron hasta tener muestras con tamaño de partícula menor a 60 micrómetros. Los polvos se colocaron en una copa para muestras líquidas, utilizando una película de soporte Mylar de 6 micrómetros de espesor con un área de análisis de aproximado de 30 mm de diámetro.

Pastillas fundidas. A las muestras se les determinó sus pérdidas por calcinación (LOI, por sus siglas en inglés; Loss On Ignition), para fundir 1 g de muestra en 6 gramos de fundente de tetraborato de litio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$).

Para el análisis se utilizó un espectrómetro secuencial de longitud de onda, marca PANalytical modelo Axios Advanced con un tubo de rayos X con ánodo de Rodio.

Los materiales de referencia certificados que se utilizaron para la comparación en el análisis semi-cuantitativo fueron: SRM 2711 “Montana Soil, Moderately elevated trace element concentrations” y el SRM 88b “Dolomitic Limestone”, ambos de procedencia del National Institute of Standards and Technology (NIST), adicionalmente se utilizó el DMR 64a “Caliza alta sílice”, de procedencia del Centro Nacional de Metrología (CENAM).

La fluorescencia de rayos-X (XRF) reúne las características de preparación simple de la muestra (esta puede ser analizada en estado sólido), capacidad multielemental, amplio rango lineal de trabajo, elevado rendimiento y bajo costo por análisis. Amplia aplicación en el análisis y caracterización de muestras relacionadas con las ciencias de la tierra (Marguá y Col., 2011) (Sapag y col., 2013).

6.1.5 Determinación de las propiedades texturales.

Las propiedades texturales de la arcilla utilizada en este proyecto se determinaron mediante las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K en un equipo Autosorb-IQ2 de la marca Quantachrome Instruments. La muestra se calcinó a 500 °C se desgasificó previamente para limpiarla y que quedará libre de alguna especie débilmente adsorbida en la superficie. Posteriormente la muestra fue sometida a una atmosfera de nitrógeno para llenar el volumen total de poros y así determinar las curvas de adsorción-desorción gaseosa de la muestra.

En esta técnica se usa nitrógeno líquido para llenar el volumen total de poros de un cuerpo, el cual se determinó por la cantidad de gas adsorbido cerca de la presión de saturación. A una cierta presión mínima los poros más pequeños se llenaron, y cerca de la presión de saturación todos los restantes. La desorción ocurrió cuando la presión del gas fue disminuida desde la presión de saturación (Roquerol y Col., 1994) (Leofanti y col., 1998).

6.2 Desarrollo de membranas microporosas constituidas de arcilla.

6.2.1 Diseño de la matriz para la elaboración de membranas.

Se desarrolló una matriz tipo plana de acero al carbón cedula 1040, con las siguientes dimensiones (Pérez y col., 2004):

Longitud = 0.5 cm

Diámetro = 3 cm

6.2.2 Desarrollo de membranas porosas.

La técnica de prensado para la elaboración de membranas que se desarrolló en este trabajo fue por medio de la compactación de la materia prima y posterior sintetización. En el prensado de la materia prima fue necesario considerar aditivos, seleccionado lubricantes y aglutinantes con la calidad requerida (Figura 2).

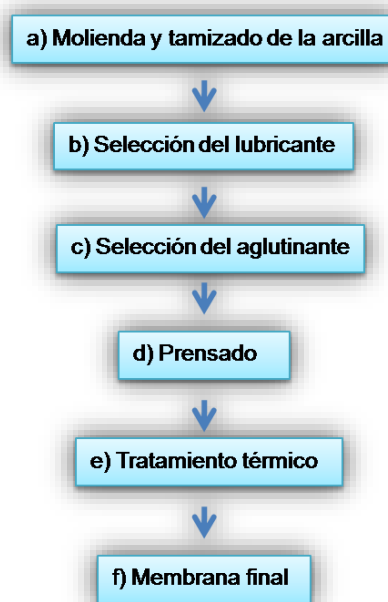


Figura 2. Proceso para elaborar membranas.

a) Molienda y tamizado de la arcilla.

La materia prima se molió y tamizó en malla -50, +80, para elaborar las membranas (Shirazi y col., 2003).

b) Selección del lubricante.

La selección de lubricantes se realizó con base a los materiales citados en la literatura: grafito, ácido esteárico y estearato de zinc (Anbri y col., 2008) (Palacio y col 2009). El intervalo de concentraciones de trabajo con los lubricantes antes mencionados fue del 3 al 5% en peso y la presión uniaxial de compactación de 2.5 a 7.5 toneladas, determinados por experiencias previas realizadas en el laboratorio de Ingeniería Química de la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Politécnico Nacional. El lubricante seleccionado se mezcló con la arcilla en polvo, depositándola dentro de un recipiente tapado y posteriormente se agitó hasta homogenizar la mezcla. El lubricante se eligió con el fin de que la membrana no sufriera rompimiento durante su prensado. Los lubricantes sólidos son partículas finas con estructura laminar y superficies lisas.

c) Selección del aglutinante.

La selección de aglutinante se realizó de forma similar a la utilizada en la selección del lubricante, es decir se considera a los siguientes aglutinantes citados en la literatura: caolín y óxido de aluminio (Anbri y col., 2008). El intervalo de concentraciones de trabajo con los aglutinantes antes mencionados fue del 12 al 18% en peso.

d) Prensado.

Para la obtención de un mejor prensado la materia prima se molió y posteriormente se procedió a separarla con la malla -50 y +80 para la elaboración de las membranas utilizando una presión de compactación, la cual fue uniaxial en el intervalo de 2.5 a 7.5 toneladas. Además, para realizar estas pruebas se agregó el lubricante y el aglutinante seleccionado previamente y se incorporó a la mezcla junto con la materia prima (arcilla) (Gelves y col., 2013) (Winston y col., 1994).

e) Tratamiento térmico (sinterización).

Después de llevarse a cabo el prensado, la membrana se sometió a una calcinación. La sinterización se realizó en el intervalo de 500 °C a 1,000 °C por un periodo de 3 horas a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min; en mufla marca Felisa modelo AR- 340. El calentamiento se realizó lentamente para evitar cambios bruscos en la estructura. Mientras se calentó, se eliminó el agua y los ligantes volátiles.

La sinterización se realizó para darle resistencia mecánica al material; y esto se logra con la unión de las partículas mediante la aplicación de calor, ya que los materiales silicosos normalmente producen vidrio durante la operación de sinterización y reducen la porosidad del material (Zhang y col., 2009).

6.2.3Diseño experimental para la elaboración de membranas.

Antes de realizar el diseño experimental se probaron las mejores concentraciones de aditivos (lubricante y aglutinante). Las concentraciones utilizadas fueron del 3 al 5 % en peso y del 12 al 18 % en peso respectivamente. Se determinó que las mejores concentraciones fueron de 5 % para el lubricante y del 15 % para el aglutinante. Para esto lo que se determinó fue la densidad global y la porosidad abierta. Escogiendo estas concentraciones se prosiguió con el diseño experimental. Se trabajó elaborando 48 membranas ya que se tenían 4 temperaturas, 3 presiones,

2 aglutinantes y 2 lubricantes: $4 \times 3 \times 2 \times 2 = 48$. Ya teniendo todas las membranas elaboradas se escogió la que presentó las mejores propiedades texturales.

6.3 Caracterización de las propiedades estructurales de la membrana.

Se caracterizaron las membranas para determinar sus propiedades y cambios estructurales.

6.3.1 Determinación de la estructura cristalina.

Cuando se obtuvo la membrana porosa, se analizó ésta bajo las mismas condiciones de operación que en la caracterización de la materia prima.

6.3.2 Morfología de las partículas de arcilla.

La morfología de las partículas en las arcillas, fueron determinadas mediante las imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) que se obtuvieron en un microscopio JEOL JSM-7800F. Las muestras en forma de pastilla se prepararon en los portamuestras y se recubrieron con carbón, posteriormente se visualizaron las imágenes SEM de la muestra (López y Col. 2013) (Arruebo y col., 2001) (Harabi y col., 2009).

6.3.3 Determinación de las propiedades texturales.

Las propiedades texturales de la membrana formulada principalmente de una arcilla natural Mexicana se determinaron a partir de las isoterms de adsorción-desorción de nitrógeno registradas a 77K utilizando un equipo Quantachrome iQ2. Previo al análisis, las muestras fueron desgasificadas a 150°C por 24 h bajo vacío (10^{-4} mbar) para asegurar una superficie seca, limpia y libre de especies físicamente adsorbidas. El área específica de la muestra se calculó de acuerdo al método BET (Brunauer-Emmett-Teller) utilizando los datos de la curva de adsorción colectados

en el intervalo de presión equilibrio relativa de $0.03 < P/P_0 < 0.3$. Las distribuciones del tamaño de poro se calcularon con los datos de la isoterma de desorción de las correspondientes isotermas de nitrógeno utilizando el método BJH (Barret-Joyner-Halenda). El volumen total de poro (V_{total}) se estimó a partir de la cantidad de nitrógeno adsorbido a la presión relativa de 0.99 (Roquerol y Col., 1994) (Vuković y col., 2005).

6.4 Determinación de la capacidad de disminución de dureza total, en agua potable, de las membranas microporosas.

Para la evaluación de las membranas preparadas, se diseñó una celda en donde se colocaron las membranas.

Se analizó la dureza total en agua, antes y después de pasar por la membrana.

6.4.1 Preparación de unidades experimentales para evaluación de membranas.

Para la evaluación de la membrana, se diseñó una celda dentro de la cual se montó la membrana, la celda esta constituida de una placa en el centro y dos paredes en los extremos de acrílico, la cual esta sujeta por 3 tornillos. La membrana se ubicó en el centro de esta celda. En esta celda se realizaron las pruebas con agua, la cual pasa a través de la membrana y el agua fue evaluada antes y después de pasar por ésta.

6.4.2 Diseño experimental para la evaluación de membranas.

Para la evaluación de las membranas se utilizó un gradiente de presión de 28 ml por minuto, donde se trabajó al 8 % de la capacidad de la bomba. El agua se evaluó antes y después de pasar por el reactor (celda) que contiene la membrana para determinar la dureza total por medio de la técnica volumétrica aplicando la norma mexicana NMX-AA-072-SCFI-2001. Para esto se evaluaron membranas elaboradas bajo las mismas condiciones de presión, temperatura de sinterización y aditivos.

6.4.3 Evaluación de membranas por el método volumétrico.

Se realizaron tres lecturas independientes para cada muestra y blanco. El método consiste en una valoración empleando un indicador visual de punto final, el negro de eriocromo T, que es de color rojo en la presencia de calcio y magnesio, el cual vira a azul cuando estos se encuentran acomplejados o ausentes. El análisis se realizó conforme a lo establecido en la norma oficial mexicana NMX-AA-072-SCFI-2001. Posteriormente se procedió a realizar el análisis de las muestras de agua y se realizaron los cálculos cuantitativos, conforme a lo establecido en la norma oficial mexicana.

7. RESULTADOS

7.1 Caracterización de las propiedades físico-químicas de la materia prima (arcillas).

7.1.1 Determinación de la estructura cristalina.

A continuación se presenta el análisis de la identificación de fases minerales presentes en las muestras de arcilla que se procesaron a temperatura ambiente, 25°C, y calcinadas a 500°C, 800°C y 1,000°C. Además se comentan los cambios en la línea base (Cuadro 5).

La andesina es el mineral del cual está compuesta la roca Andesita, y que se identificó en Querétaro, en el sitio de la Solana. Este mineral se forma en una región de solución sólida entre la albita y la anortita.

Cuadro 5. Análisis de los difractogramas a diferentes temperaturas

Tratamiento térmico (°C)	Figura	Fases minerales	Línea base
25	3	Feldespatos potásico Andesina SiO ₂ (cuarzo y tridimita) Hierro (tipo hematita)	En 10° - 15° y 20° - 30° en 2θ presencia de sólidos de naturaleza amorfa de origen orgánico
500	4	Feldespatos potásico Andesina SiO ₂ (cuarzo y tridimita) Hierro (tipo hematita)	Disminuyeron los sólidos de naturaleza amorfa de origen orgánico
800	5	Feldespatos potásico Anortita sódica SiO ₂ (tridimita) Hierro (tipo hematita)	No se presentaron los sólidos de naturaleza amorfa
1000	6	Feldespatos potásico Anortita sódica SiO ₂ (tridimita) Hierro (tipo hematita)	No se presentaron los sólidos de naturaleza amorfa

En el difractograma de la arcilla a 25°C se observa la presencia de feldespatos, principalmente la Andesina, y un feldespato potásico. En menor proporción se presenta SiO₂, en sus polimorfos cuarzo y tridimita. Este difractograma muestra también la presencia de un mineral de hierro, posiblemente con estructura tipo hematita. Además de estas fases minerales, se identificó un incremento en la línea de fondo, en las regiones comprendidas entre 10 - 15° y 20 - 30° en 2θ, lo cual se puede asociar a la presencia de sólidos de naturaleza amorfa de origen orgánico (Figura 3).

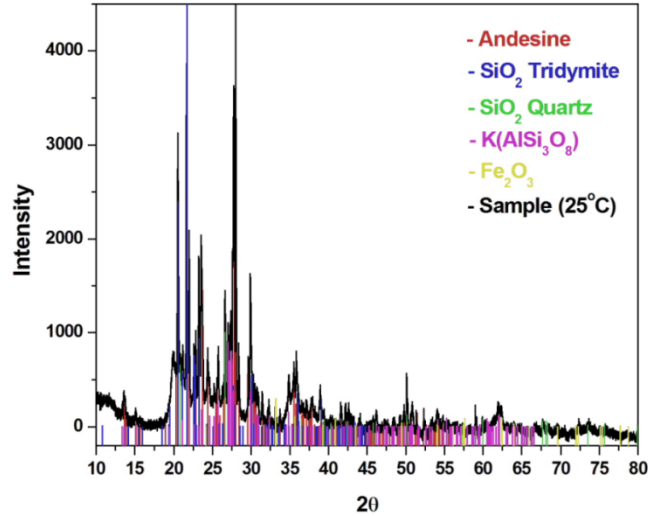


Figura 3. Difractograma de la arcilla natural mexicana a 25°C.

En la Figura 4 se muestra el difractograma de la arcilla calcinada a 500°C, en el cual se presentaron las mismas fases minerales que en la arcilla a temperatura ambiente, con la diferencia que la intensidad de la señal del cuarzo, y las señales de los feldespatos, la andesita, disminuyeron. Por otro lado, la señal del SiO₂ tridimita, aumentó ligeramente. También, se presentó una mayor disminución en la línea de fondo, posiblemente debido a la descomposición de los sólidos amorfos.

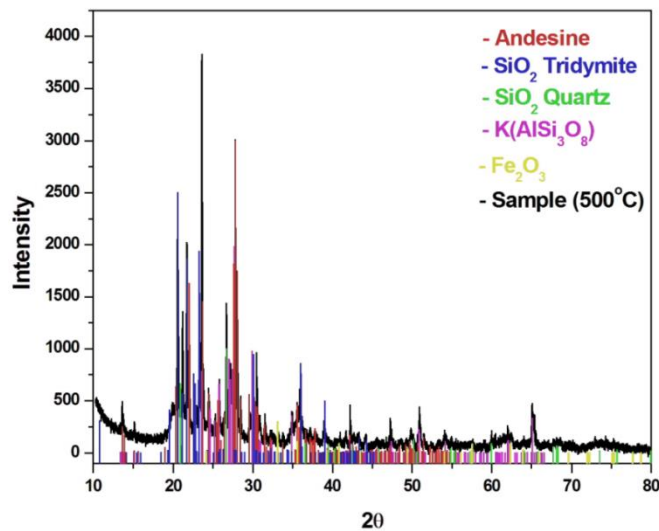


Figura 4. Difractograma de la arcilla natural mexicana calcinada a 500°C.

En los difractogramas de la arcilla calcinada a 800°C y 1,000°C, se siguen identificando los feldespatos potásico, y el hierro tipo hematita, así como la del feldespato, anortita y potásico, así como la hierro, hematita, y la del SiO₂ tridimita. El tratamiento térmico, en estas arcillas, provocó en los feldespatos una transición de fase, de la andesita a una anortita sódica, y en el SiO₂, el cuarzo, el cual es de mayor estabilidad termodinámica a bajas temperaturas, se transformó a tridimita a estas temperaturas como se observa en la línea de reflexión a 26,7° en 2θ. Esta forma, tridimita, es estable entre 870 – 1,400°C aproximadamente (Figuras 5 y 6).

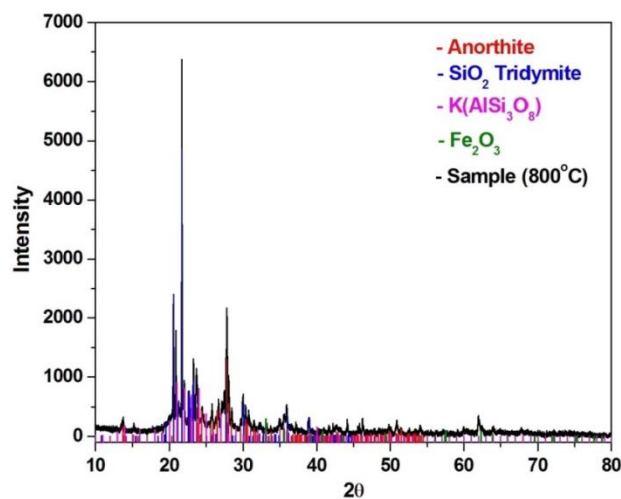


Figura 5. Difractograma de la arcilla natural mexicana calcinada a 800°C.

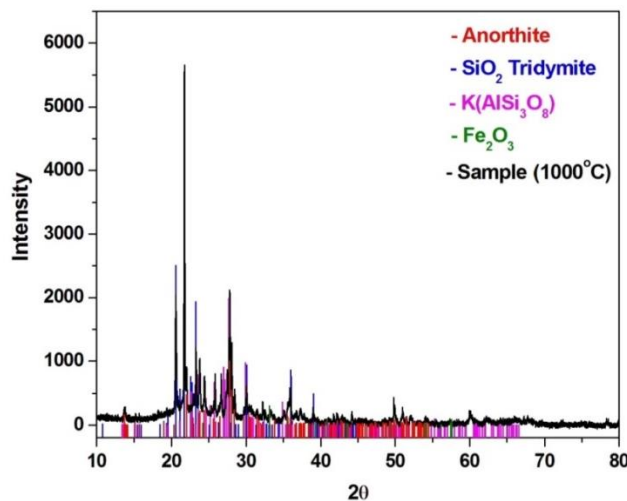


Figura 6. Difractograma de la arcilla natural mexicana calcinada a 1,000°C.

En conclusión las arcillas utilizadas para la elaboración de membranas porosas están constituidas básicamente por feldespatos correspondientes a la serie de las plagioclasas, principalmente la andesina, así como también por minerales de SiO₂ como son cuarzo y tridimita.

Para el cálculo de tamaño de cristalito se utilizó la ecuación de Scherrer la cual se presenta a continuación:

$$T = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Donde:

T es el tamaño de cristalito.

K es un factor de forma adimensional, con un valor próximo a la unidad. El factor de forma tiene un valor típico de aproximadamente 0,9, pero varía con la forma real del cristalito.

λ es la longitud de onda de rayos X.

β es la línea de la ampliación en la mitad de la intensidad máxima, después de restar la ampliación de la línea instrumental, en radianes. Esta cantidad también a veces se denota como $\Delta (2\theta)$.

θ es el ángulo de Bragg.

El tamaño de cristalito determinando para la señal mas intensa de las arcillas calcinadas a distintas temperaturas fueron los siguientes:

Para la arcilla a 25 °C el tamaño de cristalito fue de 12.8 nm

Para la arcilla a 500 °C el tamaño de cristalito fue de 9.6 nm

Para la arcilla a 800 °C el tamaño de cristalito fue de 30.14 nm

Para la arcilla a 1000 °C el tamaño de cristalito fue de 40.10 nm

7.1.2 Composición elemental de la arcilla.

El Cuadro 6 muestra la combinación de los parámetros instrumentales para los diferentes barridos realizados a la muestra.

Cuadro 6. Condiciones de medición para los barridos.

Barrido	Cristal	Colimador	Detector	Intervalo 2 tetha	Tiempo de adquisición (s)	kV, mA
1	PX10	150µm	Centelleo	18.33-22.34	64	60,66
2	PX10	150µm	Duplex	55.50-64.98	64	60,66
3	PX10	150µm	Flujo	84.14-88.13	64	60,66
4	PX10	150µm	Flujo	134.62-138.62	20	25,160
5	Ge 111-C	550µm	Flujo	88.76-96.76	64	40,100
6	Ge 111-C	550µm	Flujo	106.68-114.68	20	32,125
7	Ge 111-C	550µm	Flujo	137.03-145.03	40	25,160
8	PE 002-C	550µm	Flujo	104.07-114.07	20	32,125
9	PE 002-C	550µm	Flujo	139.82-147.97	40	25,160
10	PX1	550µm	Flujo	17.32-31.92	111	60,66
11	PX1	550µm	Flujo	50.07-60.06	386	60,66
12	PX4A	4000µm	Flujo	23.61-63.61	751	60,66
13	PX7	400µm	Flujo	75.18-115.18	20	40,100

*Ge 111-C (Cristal curvo de germanio)

PE 002-C (Cristal curvo de pentaeritrito)

PX 10 (Cristal análogo al LiF 200)

PX 1 (Cristal para la detección de elementos ligeros)

PX 4 (Para determinación de Mg, Na y O)

PX 7 (Para determinación de Be)

En el Cuadro 7 se muestran los resultados obtenidos del análisis semi-cuantitativo, reportado en forma de compuestos excepto los señalados con negritas. Los elementos encontrados en mayor cantidad están expresados en términos de porcentaje de fracción masa. Los elementos a nivel traza se encuentran señalados por letras negritas y están expresados como fracción masa en mg/kg.

Cuadro 7. Resultados del análisis semi-cuantitativo

Analito	Querétaro	Fracción masa (%w/w)
Na ₂ O	1.4	
MgO	0.92	
SiO ₂	44.63	
P ₂ O ₅	0.09	
K ₂ O	1.7	
CaO	1.72	
TiO ₂	0.79	
Zn	55	
Rb	61	
Sr	495	
Zr	202	
Ba	788	
Mn	535	
Al ₂ O ₃	11.64	
Fe ₂ O ₃	8.28	

En las figuras de la 7 a la 15, se muestran los barridos efectuados para cada muestra, siendo las de color en verde los de la muestra Querétaro. Los elementos se detectan considerando su señal más intensa, la cual corresponde a la emisión de su línea espectral K α principalmente.

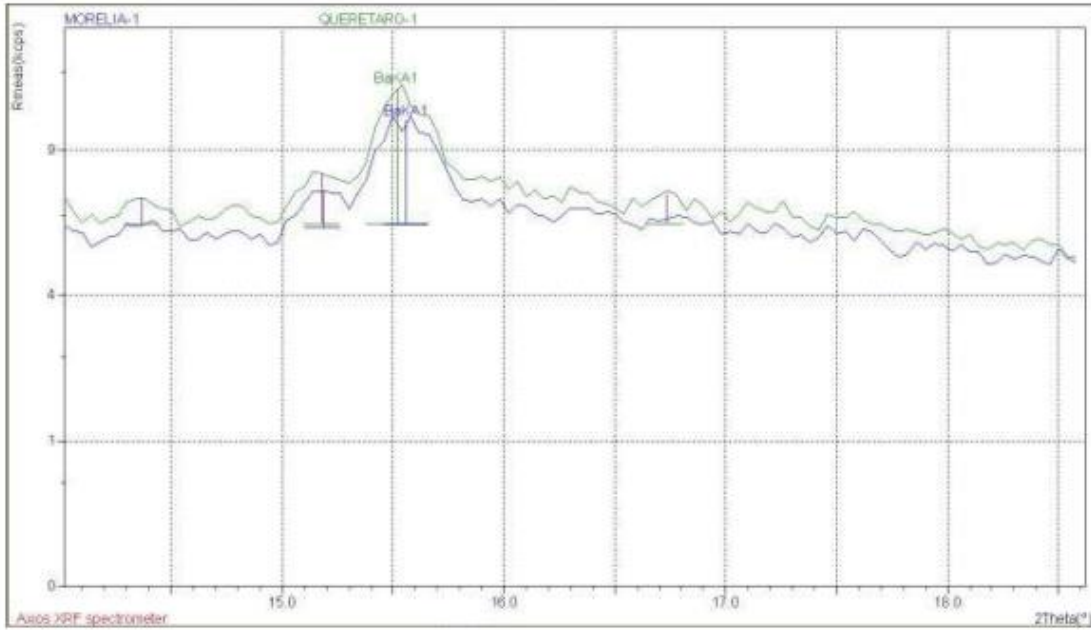


Figura7. Barrido que muestra la presencia del Bario.

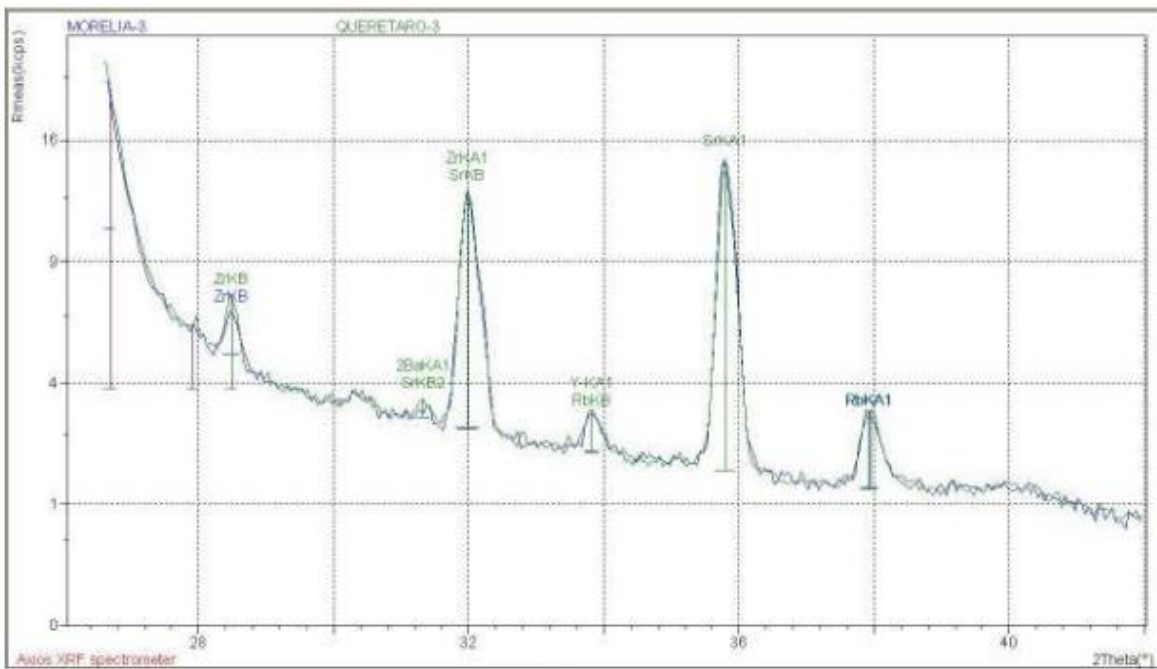


Figura 8. En este barrido se puede apreciar las señales de Zr, Sr, Y y Rb.

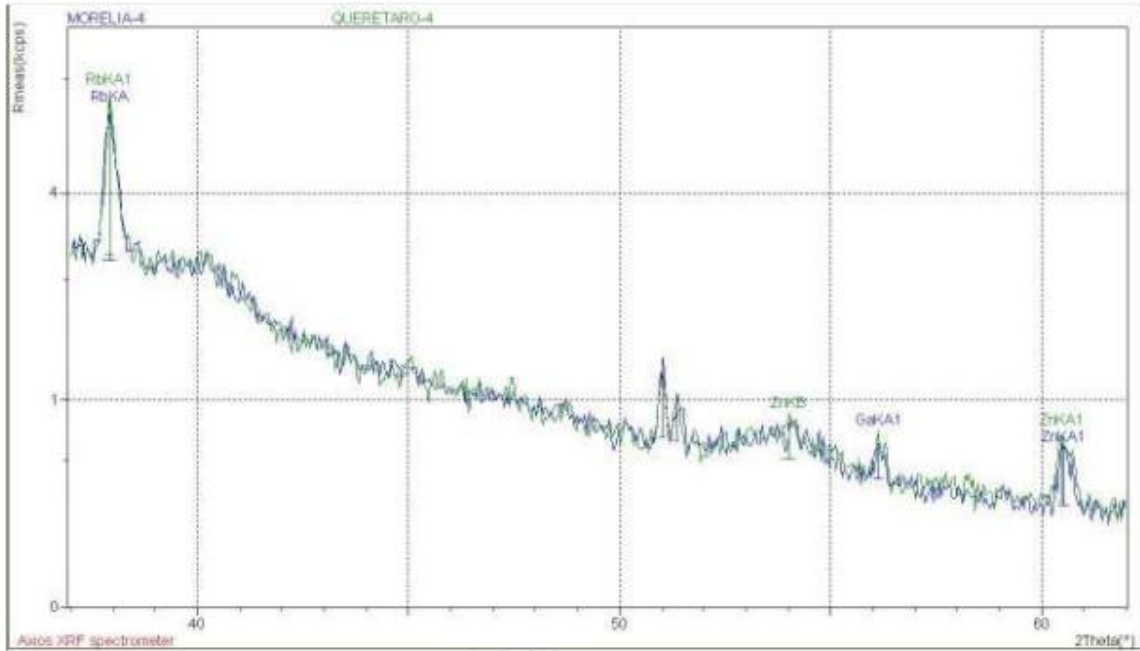


Figura 9. En la figura es posible apreciar pequeñas cantidades de Zn y Ga y nuevamente la presencia de Rb.

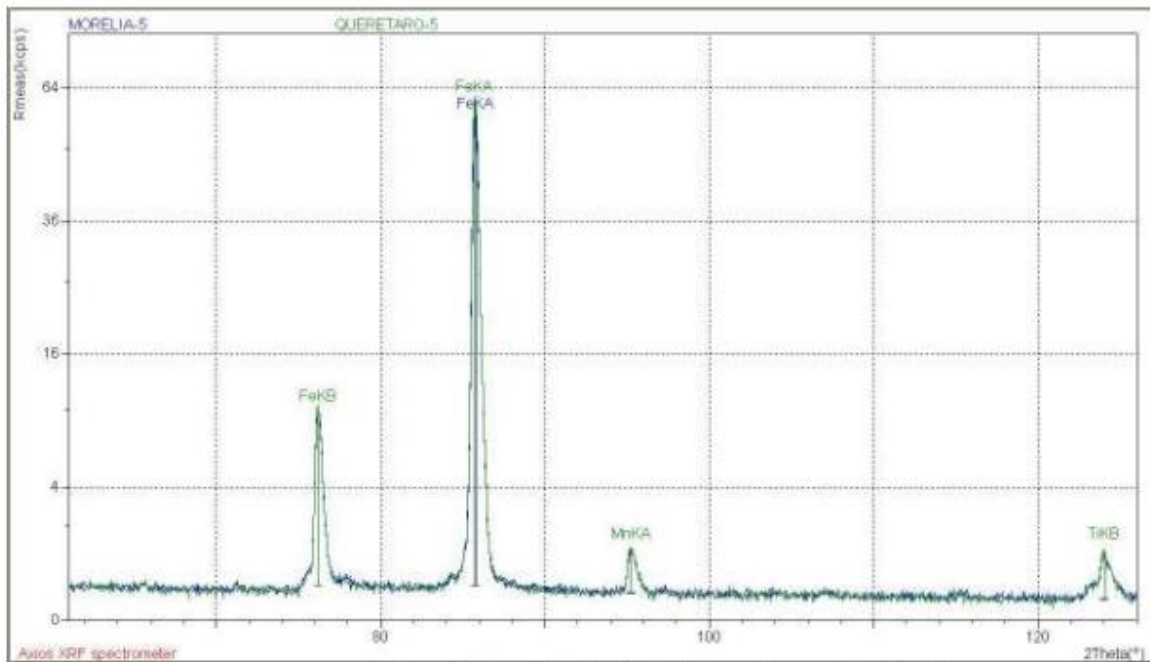


Figura 10. En este espectro se puede identificar la presencia de Fe, Mn y Ti. La cantidad de hierro se muestra más considerable que los otros elementos ya que adicionalmente de su señal más intensa de $K\alpha$, es posible visualizar la $K\beta$.

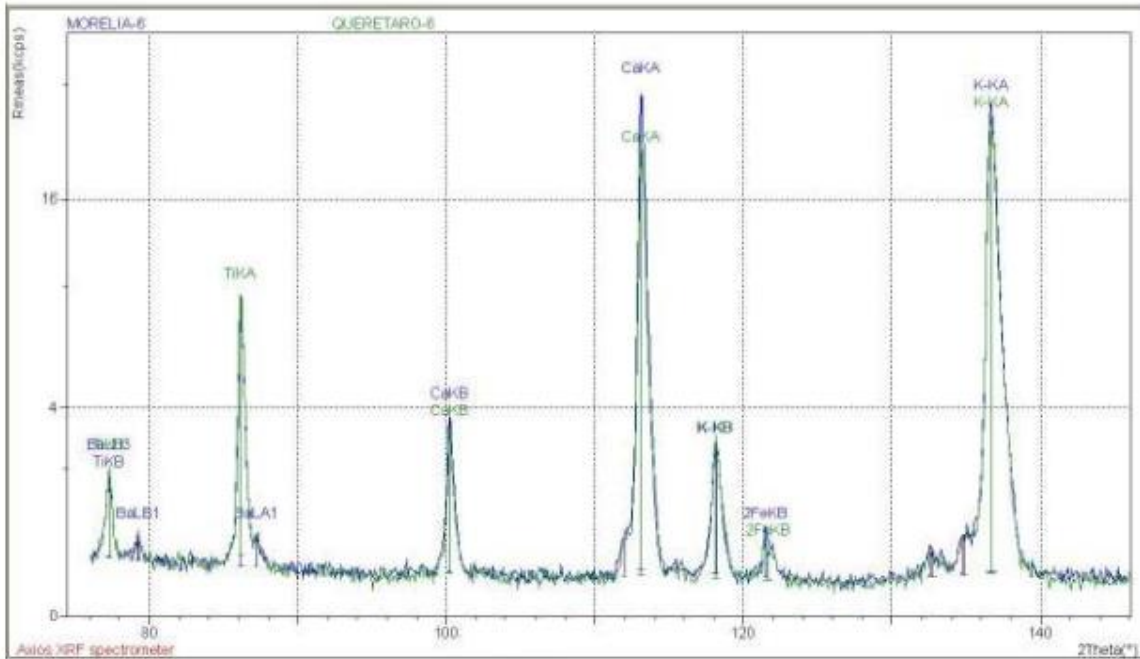


Figura 11. Durante esta medición se advierte la señal de Ca, K y Ti.

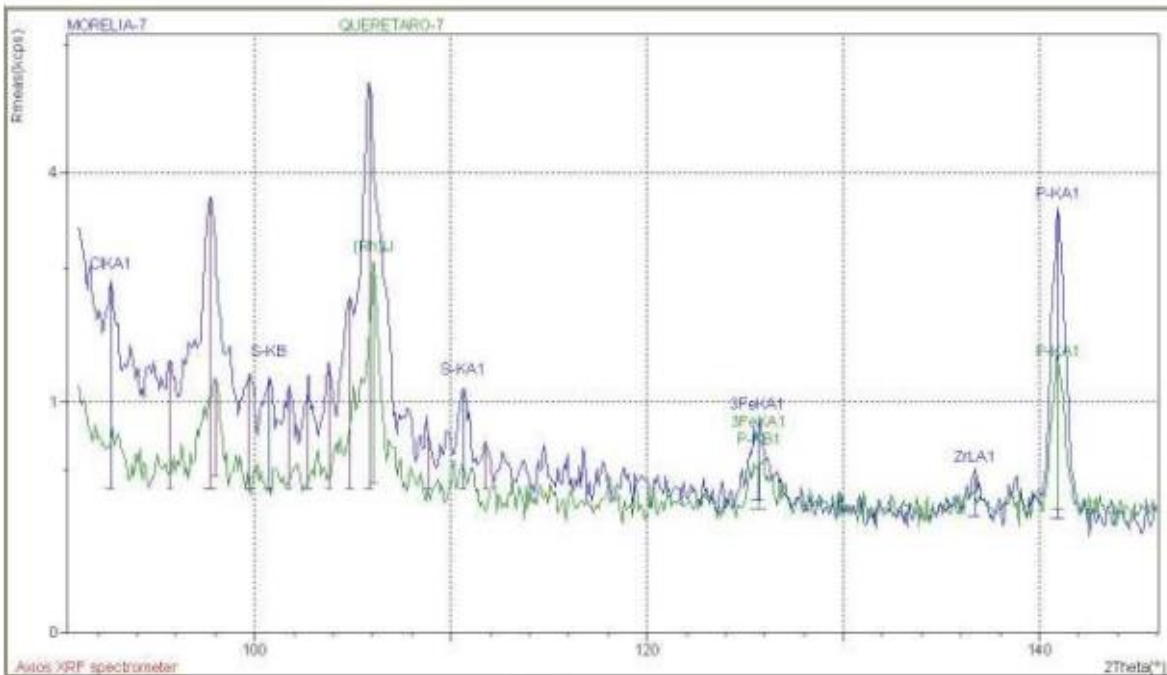


Figura 12. En este espectro se advierte el elemento azufre en concentraciones muy bajas, ya en el límite de detección. Adicionalmente también se identifica la señal de potasio.

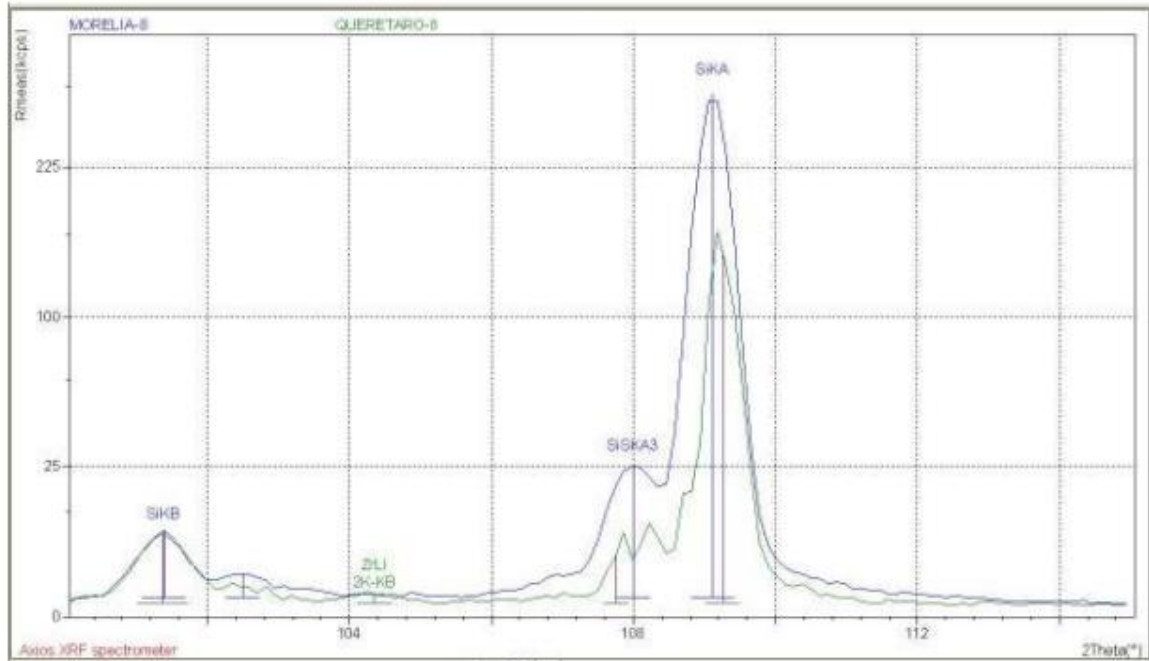


Figura 13. En este espectro se advierte el elemento silicio.

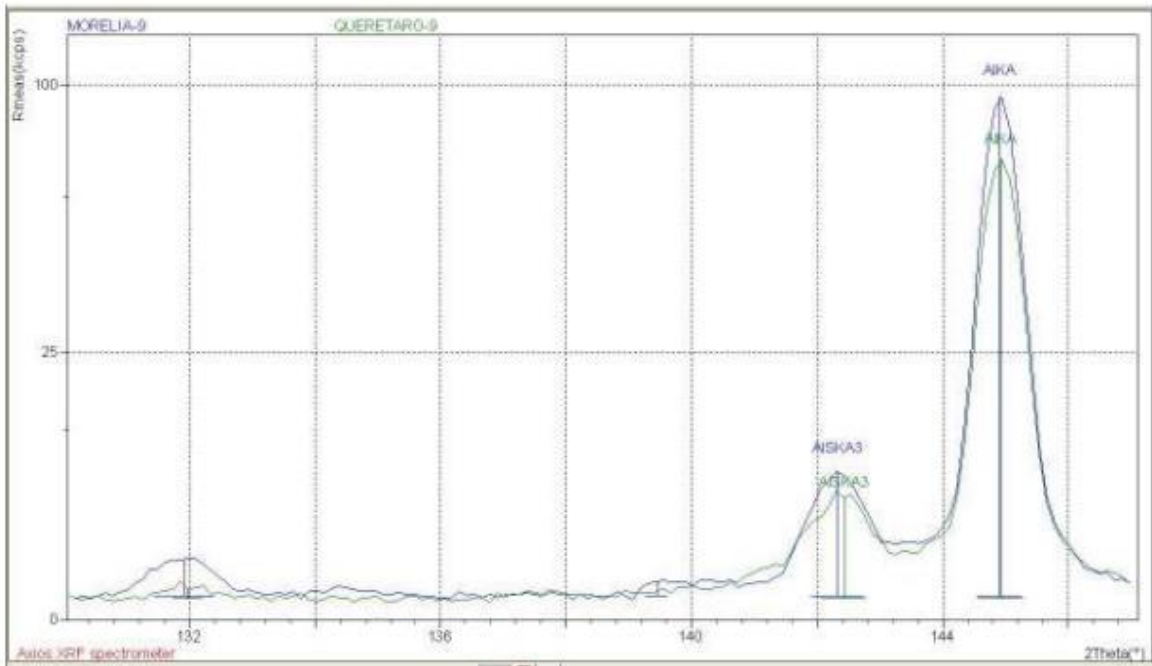


Figura 14. En esta figura es posible notar la presencia de aluminio en la muestra.

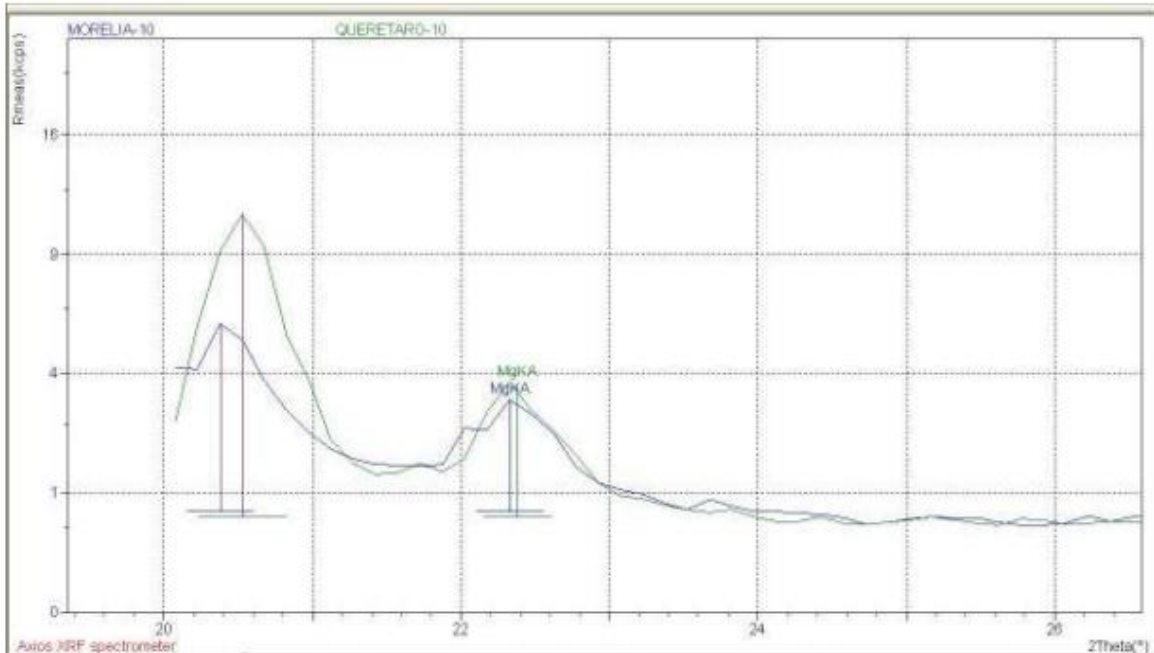


Figura 15. En esta última medición se advierte la señal de magnesio y sodio, en una posición angular de 20.5 y 22.5 grados 2θ .

Algunos de los elementos del Cuadro 7 no fueron posible identificarlos gráficamente, sin embargo gracias al ajuste de parámetros tales como detectores, colimadores y el mismo software, fue posible la discriminación de la señal del analito con respecto al ruido de fondo, y lograr su cuantificación.

Se debe considerar que los resultados son de un análisis semi-cuantitativo por lo que la incertidumbre de las mediciones es del 10 % relativa, pudiendo ser mayor en los elementos reportados en mg/kg.

7.1.3 Determinación de las propiedades texturales.

Este análisis se realizó con el equipo Autosorb-IQ2 de la marca Quantachrome Instruments, en el laboratorio de la Universidad Autónoma de Querétaro Campus Aeropuerto. Fue necesario moler y calcinar la muestra (arcilla) a 500°C para eliminar la materia orgánica. El área específica determinada fue de 48.801 m²/g, el volumen total de poros es de 0.055 cm³/g y el diámetro de poro promedio es de 3.42 nm.

Estos parámetros fueron determinados a través de las curvas de adsorción y desorción.

Estas curvas se encuentran dentro de la clasificación del tipo II y del tipo histéresis H3 conforme la IUPAC, las cuales se encuentran clasificados como materiales microporosos. La adsorción se puede observar que tiene lugar a presiones relativas muy bajas debido a la fuerte interacción entre paredes de los poros y el adsorbato. La finalización de llenado de poros requiere a menudo una presión poco más alta favorecida por la interacción entre las moléculas adsorbidas. En este caso, el llenado de los poros tiene lugar sin condensación capilar en la región de presión relativamente baja (<0,3 nm). Una vez que los microporos se llenan, la adsorción continúa en la superficie externa. Por otra parte las histéresis se encuentran generalmente en los sólidos formados por agregados o aglomerados de partículas que forman poros en forma de ranura, con uniforme tamaño y/o forma.

La histéresis es por lo general debido a un comportamiento diferente en la adsorción y desorción. Por ejemplo, en los poros formado por placas paralelas del menisco es plana durante la adsorción y cilíndrica durante la desorción.

En la figura 16 podemos observar las curvas de adsorción y desorción que presentó la arcilla en estudio.

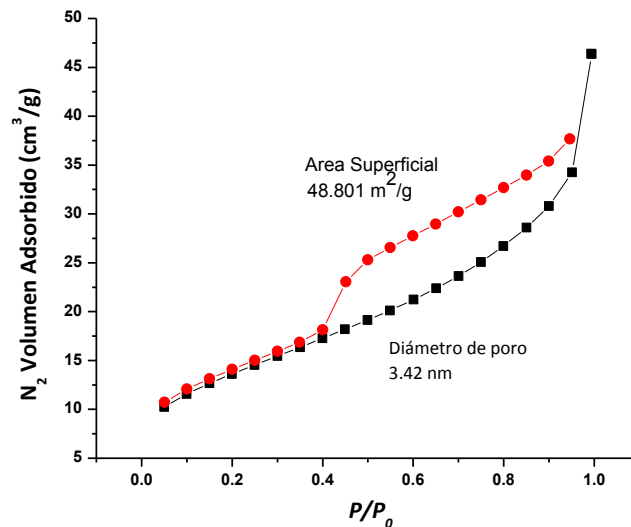


Figura 16. Curvas de adsorción y desorción de la arcilla.

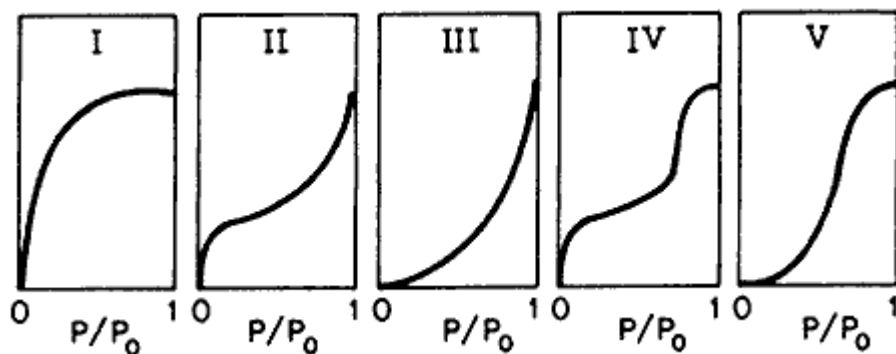


Figura 17. Clasificación IUPAC curvas de adsorción.

7.2 Desarrollo de membranas microporosas constituidas de arcilla.

7.2.1 Diseño de la matriz para la elaboración de membranas.

El primer diseño de molde fue planeado para elaborar membranas tubulares como se muestra en la figura 18.



Figura 18. Molde utilizado para la elaboración de membranas tubulares.

Debido a que este molde no se adaptó a nuestras necesidades se realizó un segundo molde para elaborar membranas planas, el cual fue planeado de tal manera que al obtener el producto en este caso la membrana, se pudiera hacer pasar un flujo a través de ésta, ya sea aplicando un gradiente de presión o por

gravedad. En la figura 19 se puede observar el molde para la elaboración de membranas planas.



Figura 19. Molde utilizado para la elaboración de membranas planas.

7.2.2 Desarrollo de las membranas porosas.

En la elaboración de las membranas fue necesario agregar aditivos (lubricante y aglutinante) a la arcilla molida y tamizada ya que una vez prensadas y sintetizadas la membrana con solo este material, estas se rompieron, lo cual se muestra en la Figura 20.



Figura 20. Aspecto físico de la pastilla sin aditivos.

El prensado de las membranas fue en el rango de 2.5 a 7.5 toneladas y los aditivos utilizados fueron un lubricante (ácido esteárico y/o alcohol polivinílico) y un aglutinante (óxido de aluminio y/o caolín), estos fueron adicionados a la arcilla molida y tamizada en las concentraciones del 3 al 5% en peso y del 12 al 18% en peso respectivamente. Obteniéndose los mejores resultados utilizando ácido esteárico y óxido de aluminio a una concentración en peso del 5% del lubricante y 15% del aglutinante. Posteriormente estas fueron sinterizadas en una mufla a 500, 800 y 1,000°C. Obteniendo las membranas con mejor aspecto y menos quebradizas a 800 °C. A continuación se presenta la figura 21 donde se observa la elaboración de membranas.



Figura 21. Elaboración de membranas.

Se presenta en las figuras 22 a 25 las membranas preparadas con diferentes concentraciones de lubricante, aglutinante y temperatura de sinterización.

Membranas Sin Sinterizar

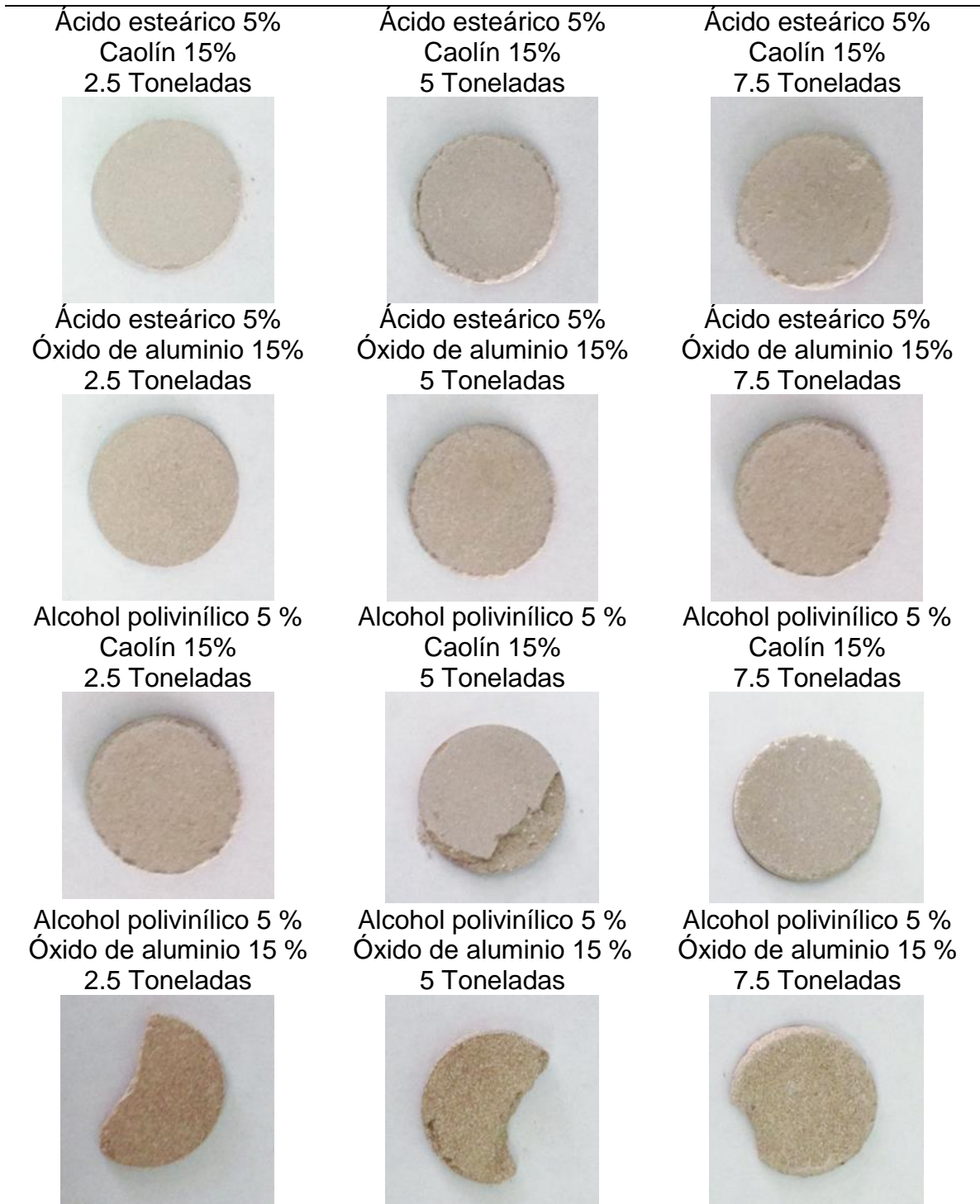


Figura 22. Membranas a diferente presión y concentraciones de aglutinante y lubricante.

Membranas Sinterizadas a 500 °C

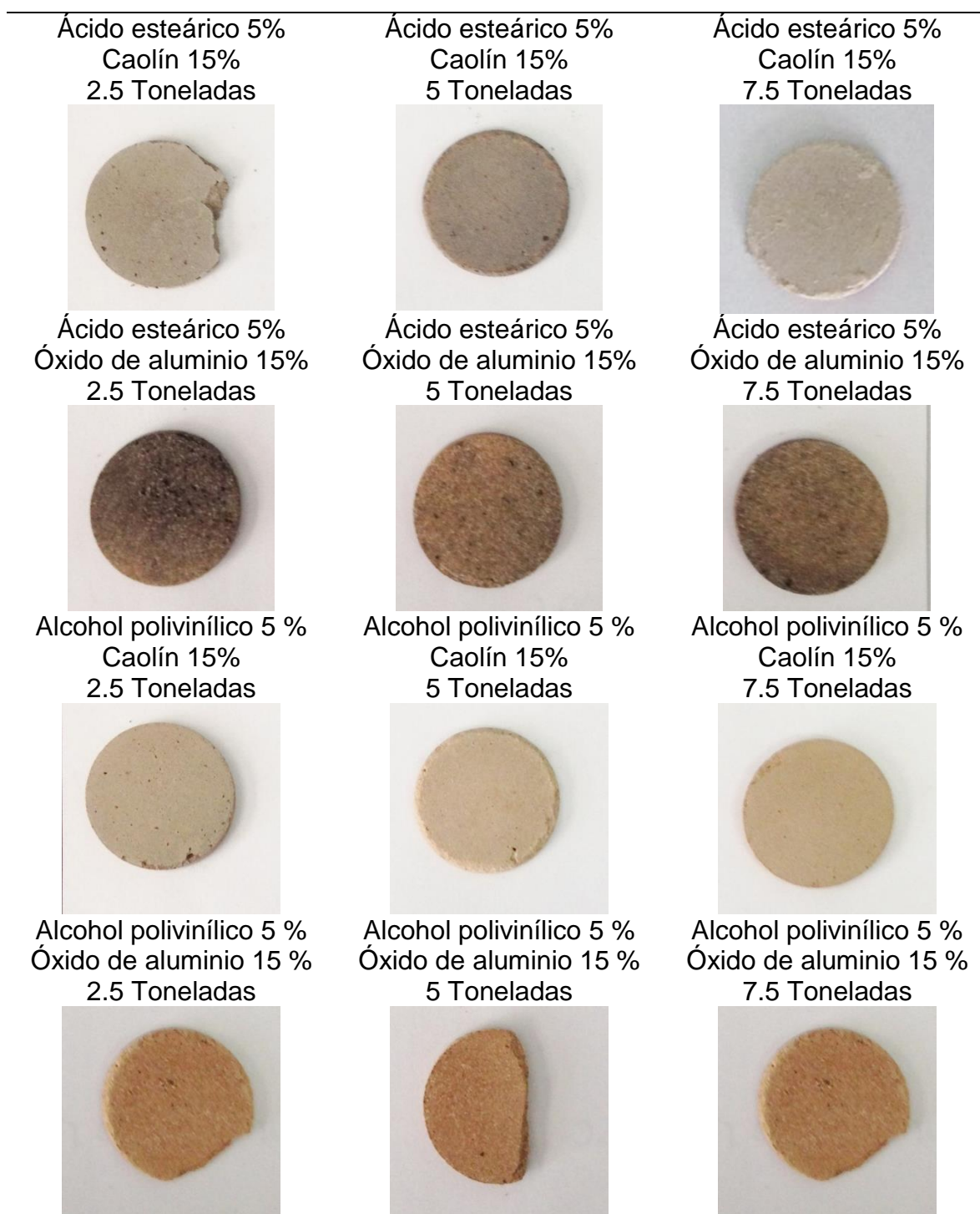


Figura 23. Membranas a diferente presión y concentraciones de aglutinante y lubricante sinterizadas a 500°C.

Membranas Sinterizadas a 800 °C

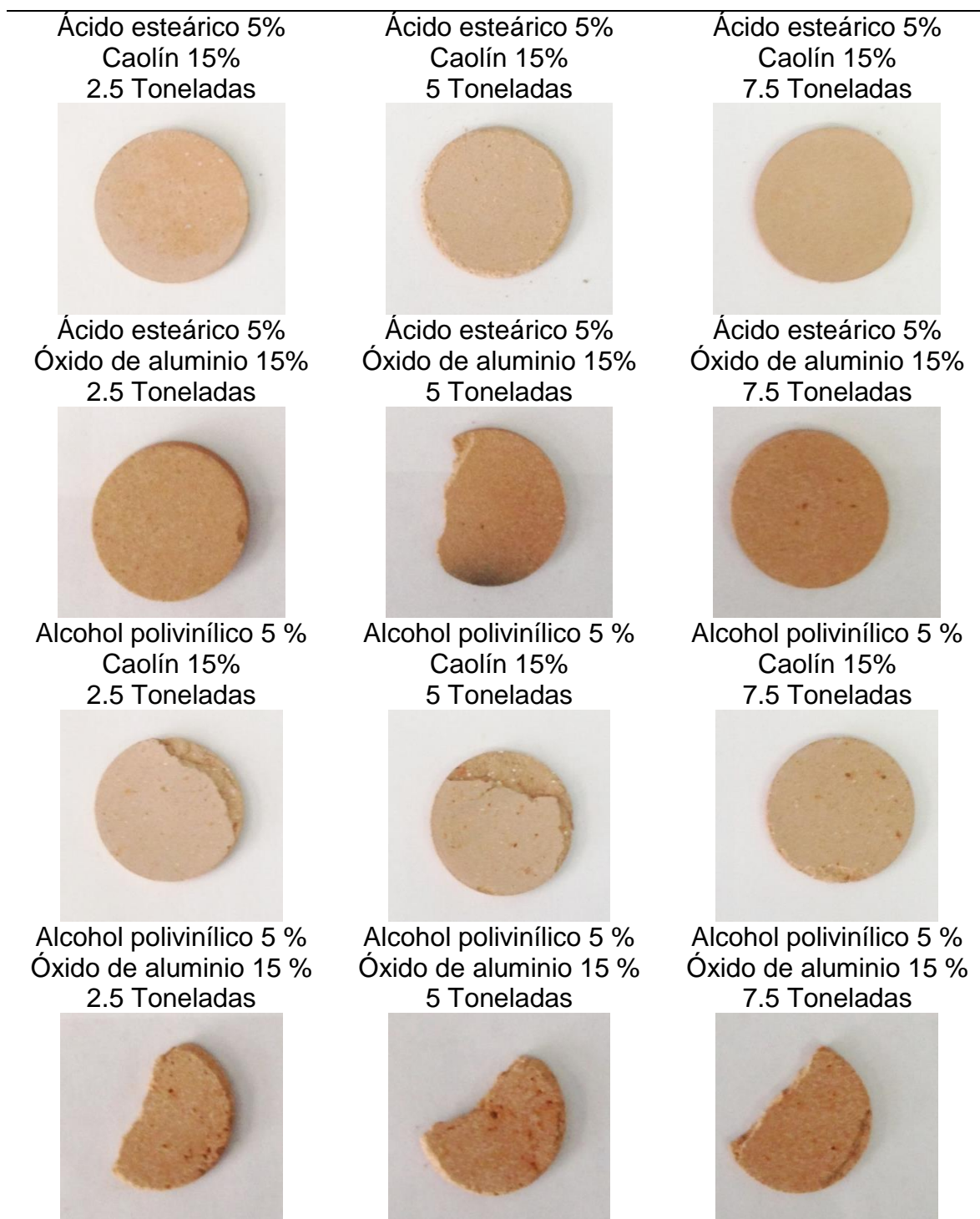


Figura 24. Membranas a diferente presión y concentraciones de aglutinante y lubricante sinterizadas a 800°C.

Membranas Sinterizadas a 1 000 °C

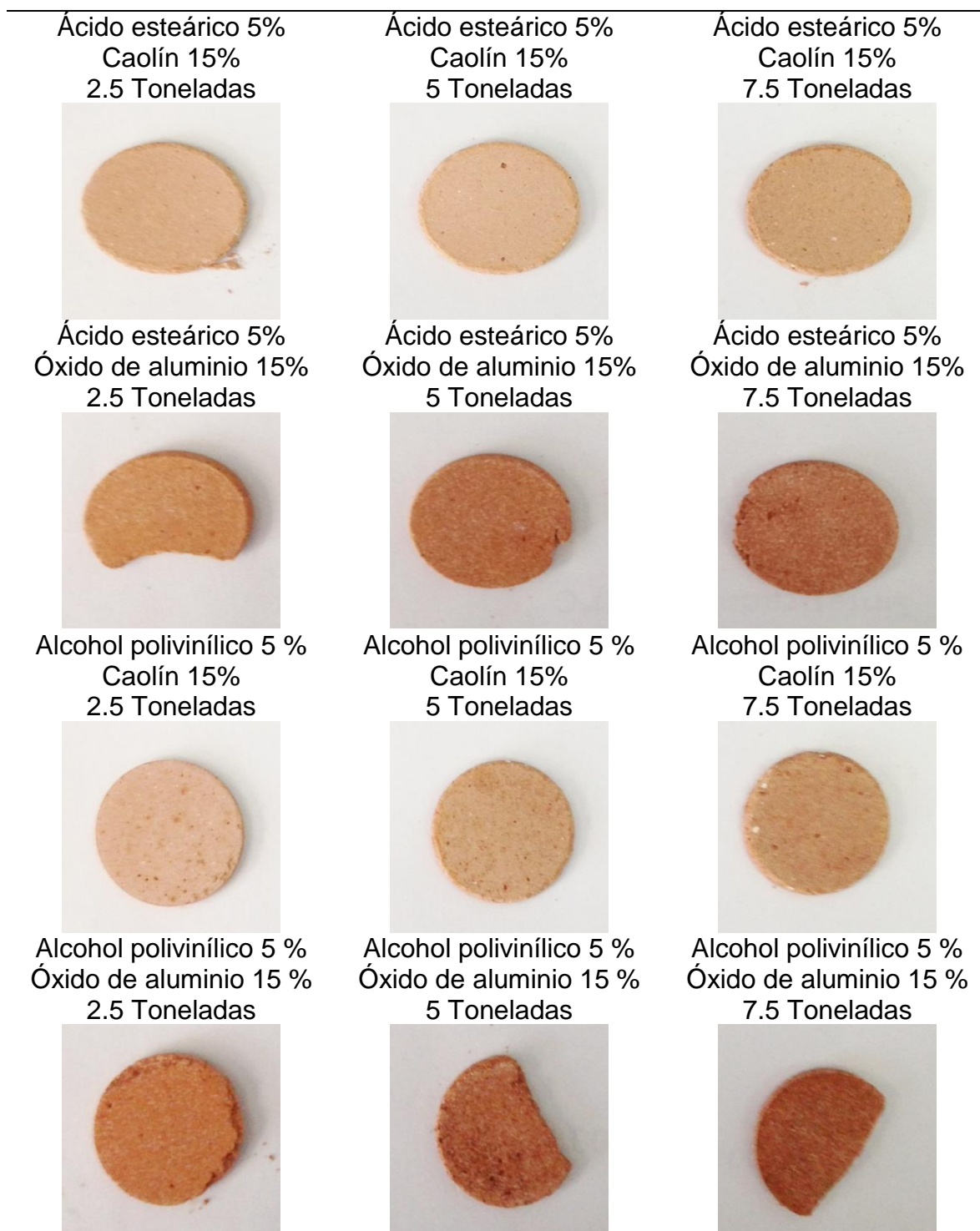


Figura 25. Membranas a diferente presión y concentraciones de aglutinante y lubricante sinterizadas a 1,000°C.

Como se mencionó anteriormente las membranas con las mejores propiedades texturales se obtuvieron utilizando: arcilla 80 %, óxido de aluminio 15 %, ácido esteárico 5%, temperatura de sinterización de 800 °C, presión de compactación de 7.5 toneladas, diámetro de 3 cm y espesor de 30 mm.

7.3 Caracterización de las propiedades estructurales de la membrana

7.3.1 Determinación de la estructura cristalina.

En la figura 26 se muestra el difractograma de la membrana elaborada a partir de arcilla y se observan que las reflexiones presentes en la gráfica concuerdan con la de los estándares correspondientes de las siguientes fases: anortita sódica, un feldespato de potasio y dos polimorfos del SiO₂ (cuarzo y tridimita). Esto indica que la naturaleza de la muestra es de naturaleza ígnea, mayormente compuestos de tectosilicatos del grupo de las plagioclasas y ortoclasas. La presencia de la mezcla de cuarzo y tridimita se debe a que la muestra fue tratada térmicamente y posiblemente enfriada de forma moderada.

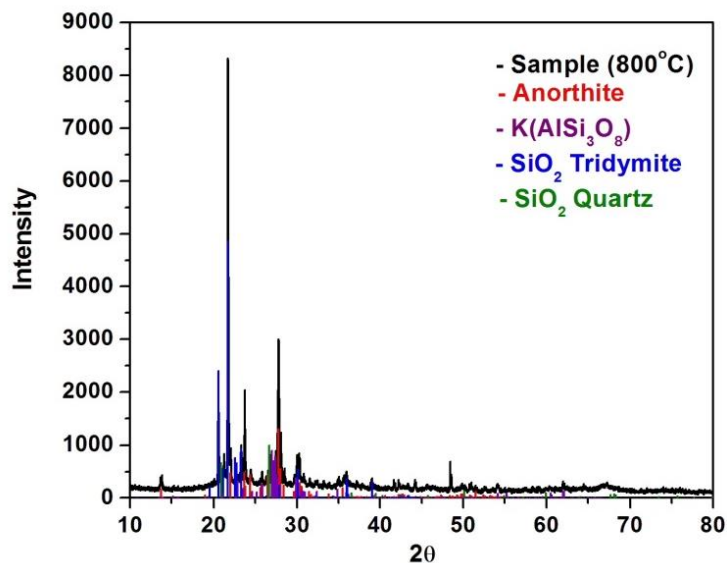


Figura 26. Difractograma de la membrana de arcilla natural mexicana calcinada a 800°C.

Al igual que para la arcilla se determinó el tamaño de cristalito utilizando la ecuación de Scherrer, obteniéndose un tamaño de cristalito = 51.62 nm.

7.3.2 Morfología de las partículas de arcilla.

Para este análisis fue necesario seccionar la membrana, posteriormente se montó en el portamuestras y se cubrió con una capa de grafito (debido a que la muestra no es conductora de electricidad). En la Figura 27 y 28 se presenta la membrana elaborada a partir de arcilla natural mexicana (80 %), alúmina (15 %), ácido esteárico (5 %), compactada a 7.5 toneladas y sinterizada a 800 °C, donde se puede observar cristales agrupados. Los poros se estiman del orden de 1,000 nm. Esto concuerda con los resultados obtenidos en la difracción de rayos X realizados a las arcillas a diferentes temperaturas de calcinación, el material sufre cambios en su estructura y por consecuencia en su morfología. Estudios previos muestran que conforme la temperatura de sinterización aumenta el tamaño de poro disminuye, por lo cual la temperatura de 800 °C utilizada en este estudio fue la adecuada para la elaboración de membranas.

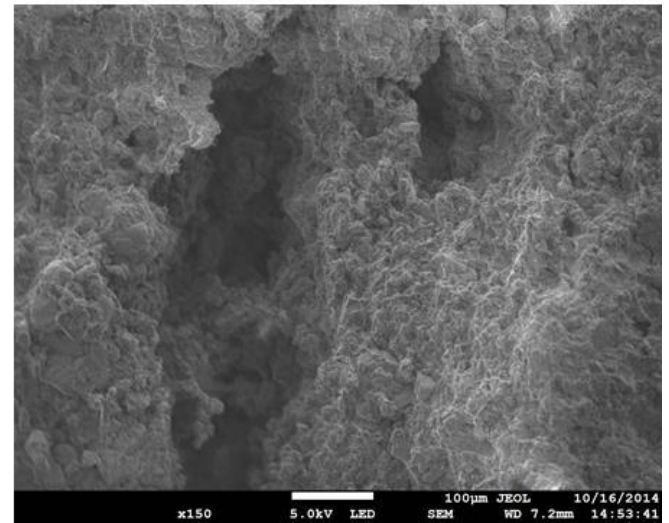
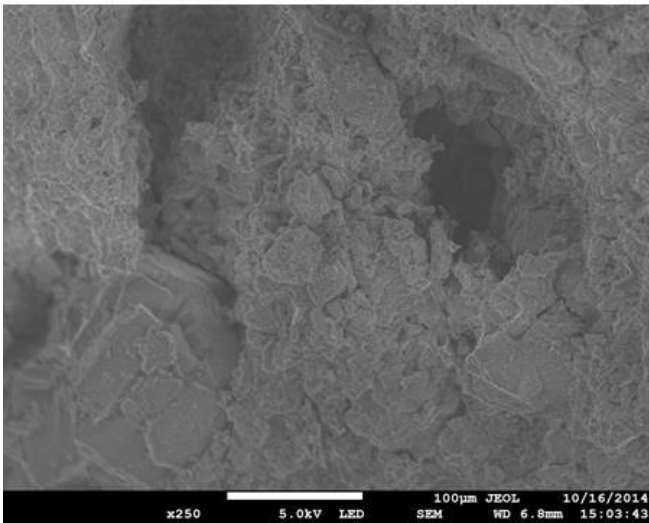
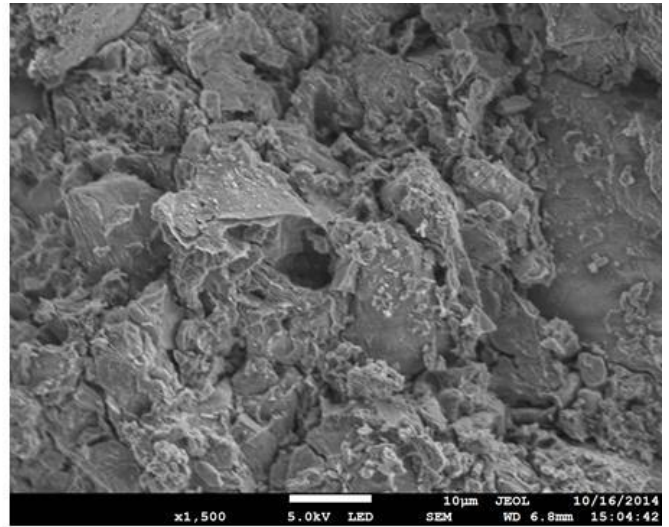
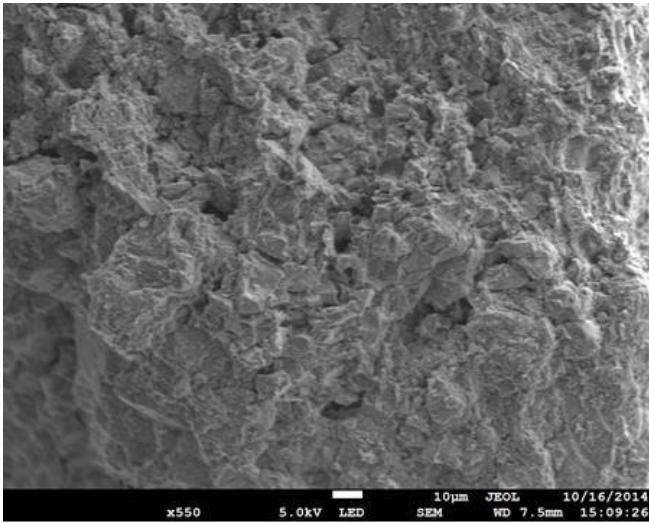


Figura 27. Microscopía electrónica de barrido de la membrana antes de ser evaluada.

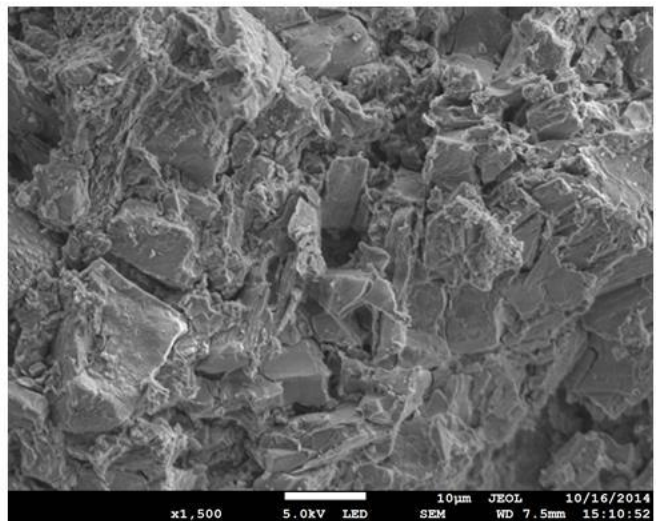
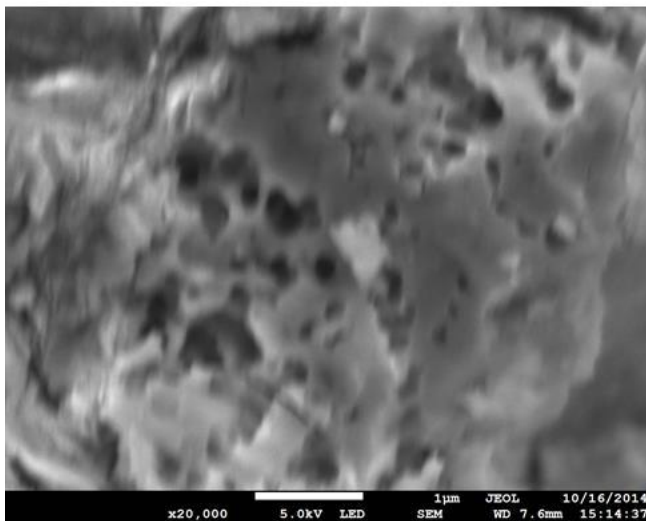
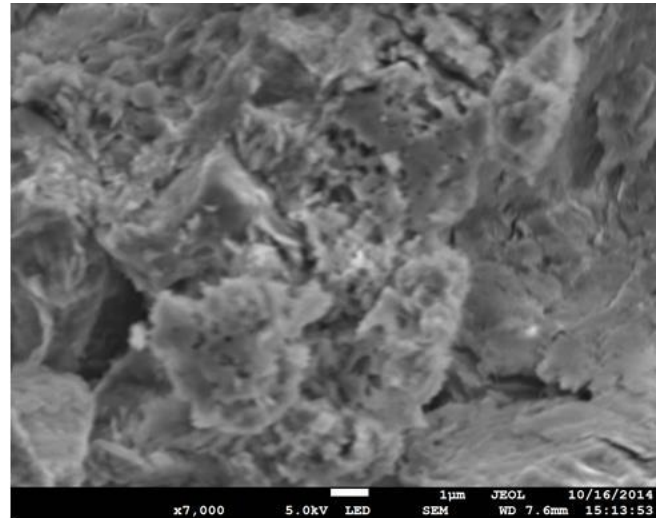
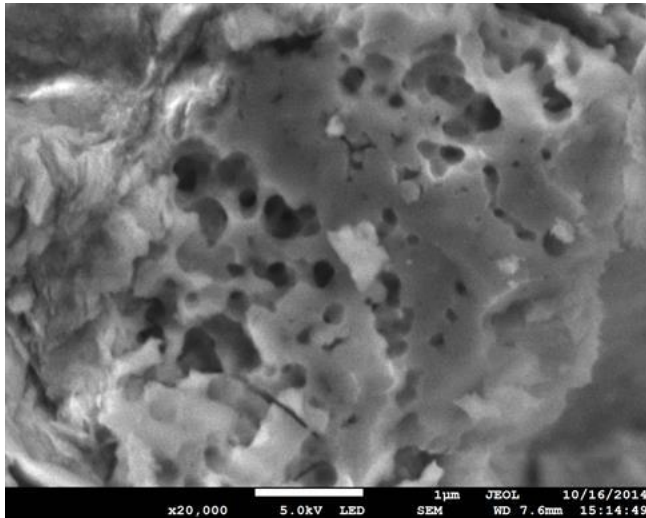


Figura 28. Microscopía electrónica de barrido de la membrana antes de ser evaluada.

7.3.3 Determinación de las propiedades texturales.

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de la arcilla natural Mexicana presente en la formulación principal de la membrana se presentan en la Figura 29. La curva corresponde a las isothermas tipo II de acuerdo a la clasificación de la IUPAC (Banković y col., 2009).

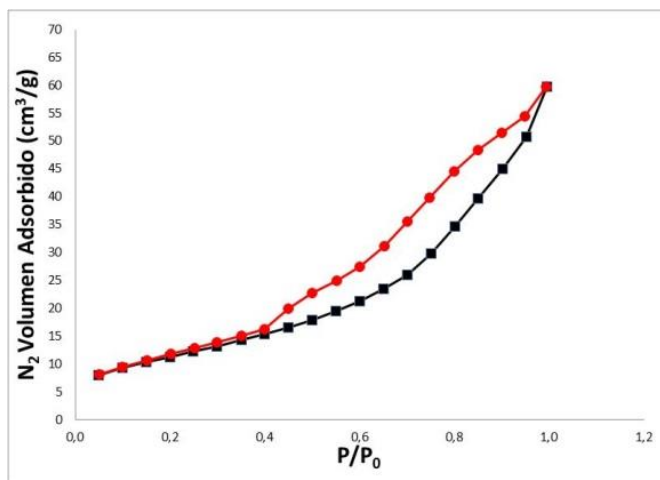


Figura 29. Curvas de adsorción y desorción de la membrana elaborada con arcilla.

La isoterma tiene una parte reversible a bajas presiones relativas y un ciclo de histéresis a altas presiones relativas que corresponde a un ciclo de histéresis tipo H3. Este tipo de ciclo de histéresis es característico para agregados de partículas y aglomerado de partículas en forma de láminas generando poros con forma de incisión. El alargamiento del ciclo de histéresis implica la presencia de poros de tamaño y forma no uniformes.

El área específica determinada fue de 55.922 m²/g, el volumen total de poros es de 0.096 cm³/g y el diámetro de poro promedio es de 3.408 nm. Estos parámetros fueron determinados a través de las curvas de adsorción y desorción mostradas en la figura anterior.

7.4 Determinación de la capacidad de disminución de dureza total, en agua potable, de las membranas microporosas.

Para la evaluación de la eficiencia de las membranas, en la disminución de dureza se construyó un reactor de acrílico, en el cual se montó la membrana en la parte central del mismo y esto sobre un o'ring para evitar fugas. La membrana fue lavada durante 24 horas en una solución de ácido clorhídrico al 10 % posteriormente enjuagada con agua tridestilada, después se volvió a lavar por 30 minutos en una solución de hidróxido de sodio al 10 % y finalmente enjugada por 30 minutos con agua tridestilada. Ya lavada la membrana, ésta fue colocada en el centro de otros

dos moldes de acrílico y posteriormente aplicando un gradiente de presión se hizo pasar agua a través de ésta. El gradiente de presión utilizado fue de 28 ml por minuto, utilizando únicamente el 8 % de la capacidad de la bomba. El agua se evaluó antes y después de pasar por el reactor que contiene la membrana para determinar la dureza total por medio de la técnica volumétrica aplicando los criterios que establece la norma mexicana NMX-AA-072-SCFI-2001. En la figura 30 se observa el reactor de acrílico utilizado para realizar las pruebas.



Figura 30. Reactor de acrílico utilizado para realizar las pruebas.

Se caracterizó el agua a evaluar obteniéndose los resultados mostrados en el Cuadro 8.

Cuadro 8. Caracterización del agua a evaluar

Parámetro	Resultado	Limite Permisible	Unidades
NOM - 127			
Arsénico	<0.00153	0.05	mg/L
Coliformes totales	No detectable	No detectable	NMP/100 ml
Coliformes fecales	No detectable	No detectable	NMP/100 ml
Cloro residual	<0.04	0.2 – 1.50	mg/L
Cobre	<0.0960	2.0	mg/L
Cromo	0.2580	0.05	mg/L
Dureza total (CaCO ₃)	280	500	mg CaCO ₃ /L
Fierro	<0.0117	0.3	mg/L
Fluoruros	0.97	1.50	mg/L
Manganeso	<0.0526	0.15	mg/L
Nitratos	0.45	10.0	mg/L
Nitritos	<0.0019	1.0	mg/L
Potencial de hidrogeno (pH)	7.54	6.5 – 8.5	Unidades
Plomo	<0.0077	0.01	mg/L
Sodio	96<10	200	mg/L
Sólidos disueltos totales	640.55	1000	mg/L
Sulfatos	338.60	400	mg/L
SAAM	1.24	0.5	mg/L
Zinc	<0.1015	5.00	mg/L

Para la determinación de dureza se hizo pasar agua con una dureza inicial de 280 mg/l de CaCO₃, que como lo menciona Julián- Soto, F. 2010 citado anteriormente corresponde a un agua dura.

. Después de hacer pasar el agua por el reactor en el cual se tenía a la membrana, la dureza total disminuyo hasta en un 40 %. Esto se puede observar en las figuras 31 a 33, donde se presentan las gráficas de evaluación de disminución de la dureza del agua para 3 membranas distintas, elaboradas y evaluadas bajo las mismas condiciones.

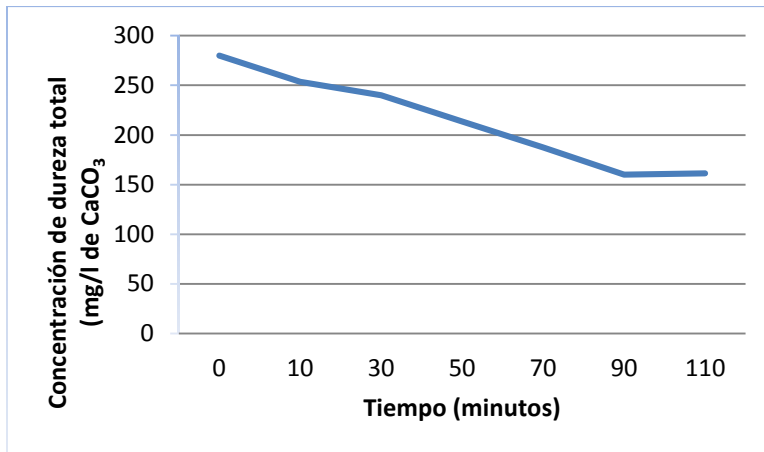


Figura 31. Gráfica evaluación de membrana 1.

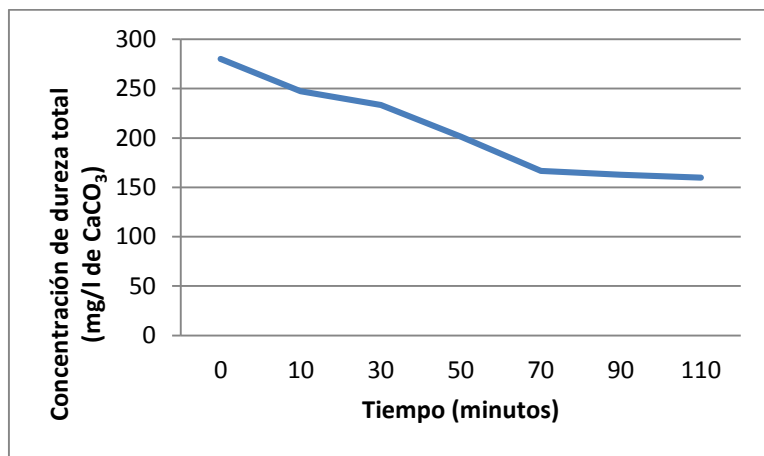


Figura 32. Gráfica evaluación de membrana 2.

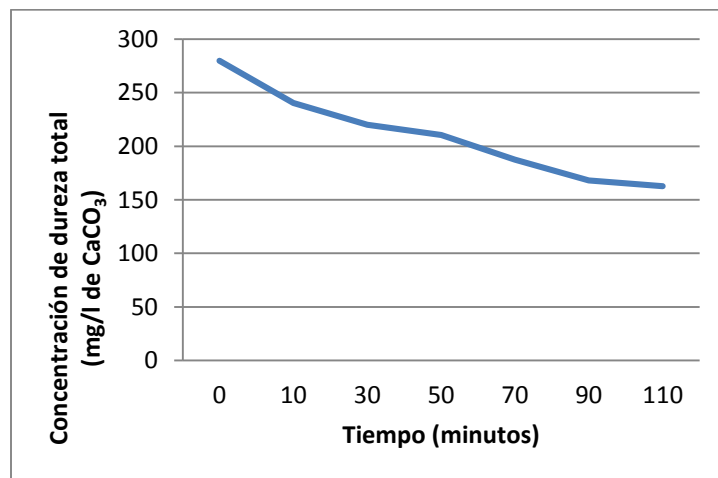


Figura 33. Gráfica evaluación de membrana 3.

8. CONCLUSIONES

Este estudio ha permitido caracterizar la arcilla muestreada en la ciudad de Querétaro, México, desarrollar y caracterizar membranas a partir de esta arcilla, así como evaluar su desempeño para la disminución de dureza del agua.

México se enfrenta a problemas de escasez de agua que aumentarán en los próximos años, debido a que la disponibilidad de agua ha disminuido en los últimos años. El lugar seleccionado en Querétaro (La Solana), donde se llevaron a cabo el muestreo y posterior caracterización del material, es un lugar adecuado para coleccionar barro para la preparación de membranas debido a los bajos costos y disponibilidad, así como su composición (silicoaluminatos) que permite el intercambio iónico.

En la caracterización de la arcilla por difracción de rayos X (DRX) se observó que la estructura cristalina de ésta cuando se somete al proceso de sinterización no sufre cambios estructurales significativos y que el material está compuesto principalmente de feldespato potásico, tridimita, cuarzo, andesina y óxido de hierro. A través de fluorescencia de rayos X, se puede determinar que la materia prima contiene principalmente Al_2O_3 y SiO_2 (56%). A partir de los resultados de la distribución de poros se infiere que la arcilla es un material mesoporoso (diámetro medio de poro es 3,42 nm y un área superficial específica de 48.801 m^2 / g), que tiene, basándose en los resultados, las propiedades de microfiltración. También, se determinó el intervalo de temperaturas en donde no se presentan marcadas transiciones de fase y se recomienda trabajar en el intervalo de 800 a 1 000 °C en el sinterizado.

En el desarrollo de las membranas planas, que se elaboraron con arcilla, se observó que éstas eran frágiles y quebradizas. Por lo cual se optó por la adición de aditivos a la arcilla para la preparación de membranas, los aditivos con los cuales éstas presentaron las mejores propiedades texturales fueron: ácido esteárico al 5 % en peso y óxido de aluminio al 15 % en peso, obteniéndose a una presión de trabajo

de 7.5 toneladas, con estas condiciones se obtuvieron membranas con la mayor densidad global y porosidad abierta.

En la caracterización de las membranas se observó que la estructura cristalina de la arcilla cambia significativamente cuando esta es sometida al tratamiento de sintetizado en el intervalo de 500 a 800 °C, es decir que se va perdiendo la cristalinidad del material. Y a partir de los resultados de distribución de poro se infiere que se tiene un material mesoporoso, en base a estos resultados se tiene una membrana de microfiltración.

En la evaluación de las membranas se concluye que se han obtenido membranas de microfiltración, las cuales presentan la capacidad de intercambiar iones y que pueden ser aplicadas para la eliminación de iones Ca^{2+} y Mg^{2+} , los cuales son los principales responsables de la dureza en agua. Las membranas desarrolladas son capaces de disminuir hasta en 40 % la dureza del agua. Estas membranas podrían ser utilizadas como filtros caseros para la disminución del contenido de iones en el agua de consumo, así como para procesos industriales.

De los resultados anteriormente detallados se sugiere lo siguiente:

- Trabajar con una granulometría de distribución de tamaños de partícula menor a la sugerida (300 μm), así como trabajar con diferentes espesores para obtener el óptimo, en función de sus características fisicoquímicas y de los datos de permoselectividad obtenidos.
- Complementar los estudios de la caracterización de la membrana llevando a cabo el análisis de porosimetría por mercurio, corroborando la distribución unimodal en la región mesoporosa.
- Se recomienda la continuación de trabajos de investigación en esta área para explorar algunas variantes en la conformación de las membranas y sus aplicaciones, complementando con estudios de viabilidad y posterior comparación con las existentes actualmente.

El enfoque de este trabajo es original, ya que basándose en la revisión bibliográfica, no hay antecedentes de la elaboración de membranas selectivas con arcillas naturales en México como materia prima.

9. REFERENCIAS

Alvarez-Manilla Aceves, A., Zoido Naranjo, F., Martinez Pena, G. E., Perez Salazar, A., Vazquez Paulino, J. C. Caracterización De Suelos Y Control Espacial Por Medio De Los Sistemas De Informacion Geografica; Caso Valle De Queretaro. **2002** *Publicacion Tecnica*, (203).

Anbri, Y., Tijani, N., Coronas, J., Mateo, E., Menéndez, M., & Bentama, J. Clay plane membranes: development and characterization. *Desalination*, **2008** 221(1), 419-424.

Araújo, A. P., & Rodrigues, M. G. Síntesis de una membrana zeolítica de tipo y soportada en alfa-alúmina: Efecto del tratamiento térmico sobre la estructura. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, **2012** 3(3), 51-58.

Arruebo, M., Coronas, J., Menendez, M., & Santamaria, J. Separation of hydrocarbons from natural gas using silicalite membranes. *Separation and purification technology*, **2001** 25 (1), 275-286.

Baeltsios K. G., Steriotis Th.A., Stefanopoulos K.L., Kanellopoulos N.K. Membrane Technology, *Wiley VCH*, Weinheim, Alemania **2002**, 4, 2281 - 2361.

Banković, P., Milutinović-Nikolić, A., Rosić, A., Jović-Jovičić, N., & Jovanović, D. Structural and textural properties of Al, Fe-pillared clay catalysts. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, **2009** 83(9), 1485-1489.

Bargalló M. Tratado de Química Inorgánica. Porrúa 1a. Edición, México **1962**, pág. 440 -444, 492 - 497.

Bentama, J., Ouazzani, K., & Schmitz, P. Mineral membranes made of sintered clay: application to crossflow microfiltration. *Desalination*, **2002** 146(1), 57-61.

Besoain, E. Mineralogía de las arcillas de suelos. Biblioteca Orton IICA/CATIE. **1985**, pag. 60

Bouzerara, F., Boulanacer, S., Harabi, A., Boudaira, B., Achour, S., & Condom, S. Preparation and characterization of macroporous ceramic supports for membranes. *Physics Procedia*, **2009** (3), 1449-1453.

Can-Chulim, Á., Ortega-Escobar, H. M., García-Calderón, N. E., Reyes-Ortigoza, A. L., González-Hernández, V. A., & Flores-Román, D. Origen y calidad del agua subterránea en la cuenca oriental de México. *Terra Latinoamericana*, **2011** 29(2), 189-200.

Chávez, R., Lara, F., & Sención, R. El agua subterránea en México: condición actual y retos para un manejo sostenible. *Boletín geológico y minero*, **2010** 117(1), 115-126.

Comisión Nacional del Agua. Estadísticas del agua en México. Sistema Unificado de Información Básica del Agua. **2004**, pag. 126.

Comisión Nacional del Agua. Estadísticas del agua en México. Sistema Unificado de Información Básica del Agua. **2005**, pag. 33.

De la Casa, E. J. Estudio de las interacciones proteína-membrana en los procesos de filtración tangencial. Universidad de Granada, Granada, España, **2006** 7-22.

Fakhfakh, S., Baklouti, S., Baklouti, S., & Bouaziz, J. Elaboration and characterisation of low cost ceramic support membrane. *Advances in Applied Ceramics*, **2010** 109 (1), 31-38.

Fritzmann, C., Löwenberg, J., Wintgens, T., & Melin, T. State-of-the-art of reverse osmosis desalination. *Desalination*, **2007** 216(1), 1-76.

García, R., Cid, R., & Arriagada, R. Retención de Cr (iii) y Hg (ii) en zeolitas. Influencia de la naturaleza de la zeolita y de variables de proceso. *Boletín de la Sociedad Chilena de Química*, **1999** 44(4), 435-442.

Gelves, J. F., Monroy, R., Sánchez, J., & Ramírez, R. P. Estudio comparativo de las técnicas de extrusión y prensado como procesos de conformado de productos cerámicos de construcción en el Área Metropolitana de Cúcuta. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, **2013** 52(1), 48-54.

Gómez, J. F., Mosquera, J. C., Betancourth, D., & Tirado-Mejía. Análisis por difracción de rayos X de rocas provenientes de región esmeraldífera. *Scientia et Technica*, **2010** 16(44), 257-260.

Gómez, G., Sánchez, J., Christy, N., & Coss, J. Empleo de un estabilizador para contrarrestar efectos adversos de componentes del agua durante la medicación en agua de bebida. *Séptima Reunión Internacional AECACEM* **2014**.

Harabi, A., Bouzerara, F., & Condom, S. Preparation and characterization of tubular membrane supports using centrifugal casting. *Desalination and Water Treatment*, **2009** 6 (1-3), 222-226.

Hristov, P., Yoleva, A., St Djambazov, I. C., & Dimitrov, D. Preparation and characterization of porous ceramic membranes for micro-filtration from natural zeolite. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, **2012** 47(4), 476-480.

Instituto Latinoamericano de la Comunicación Educativa (ILCE). **2011**. Visitado: 01/10/2013. Disponible en: http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen3/ciencia3/109/html/sec_6.html.

Julián-Soto, F. La dureza del agua como indicador básico de la presencia de incrustaciones en instalaciones domésticas sanitarias. *Ingeniería, investigación y tecnología*, **2010** 11(2), 167-177.

Lacey R.E. Industrial processing membranes, *John Wiley*, New York, **1972** p. 3 -8.

Ledesma, G. L. Hidroquímica del Agua de los manantiales de San Joaquín, Querétaro, México **2012**.

Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., & Venturelli, B. Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*, **1998**41(1), 207-219.

López, K., Etcheverry, R., & Botto, I. Estudios Morfológicos y Composicionales por Microscopía Electrónica y Edax en Depósitos Sedimentarios de Tandilla, Buenos Aires, Argentina. *Revista Tecnológica-ESPOL*, **2013** 20(1).

Marguí, E., González-Fernández, O., Hidalgo, M., Pardini, G., & Queralt, I. Aplicación de la técnica de espectrometría de fluorescencia de rayos-X en el estudio de la dispersión de metales en áreas mineras. *Boletín Geológico y Minero*, **2011** 122(2), 273-286.

Norma Mexicana NMX-AA-072-SCFI-2001 "Análisis de agua - determinación de dureza total en aguas naturales, residuales y residuales tratadas" Visitado: 20/09/2013. Disponible en: www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Noticias/NMX-AA-072-SCFI-001.pdf

Norma Oficial Mexicana Nom-127-SSA1-1994, "Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe

someterse el agua para su potabilización". Visitado: 20/09/2013. Disponible en: <http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/127ssa14.html>

ONU. **2009**. Water in Changing World, 3rd World Water Development Report, UNESCO.

Pacheco-Martínez, J., & Arzate-Flores, J. Análisis multicapa de la subsidencia en el valle de Querétaro, México. *Revista mexicana de ciencias geológicas*, **2007**24(3), 389-402.

Palacio, L., Bouzerdi, Y., Ouammou, M., Albizane, A., Bennazha, J., Hernández, A., & Calvo, J. I. Ceramic membranes from Moroccan natural clay and phosphate for industrial water treatment. *Desalination*, **2009**245(1), 501-507.

Pérez, M. V., Castro, A. J., & Balmori, R. H. Characterization and preparation of porous membranes with a natural Mexican zeolite. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **2004** 16(22), S2345.

Pérez, M. V., Bonilla, S. C., Fortanell, T. M., & Pedraza, A. G. Seawater desalination using modified ceramic membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012** 51, 5900-5904

Rouquerol, J., Avnir, D., Everett, D. H., Fairbridge, C., Haynes, M., Pernicone, N., & Unger, K. K. Guidelines for the characterization of porous solids. *Studies in surface science and catalysis*, **1994** 87, 1-9.

Sainz, J., & Becerra, M. Los conflictos por el agua en México. *Gaceta Ecológica*, **2003** (67), 61-68.

Sapag, K., Solar, C., Ricardo, J. L., Oliveira, L. C. A., & Lago, R. M. Síntesis y caracterización de materiales porosos a partir de arcillas montmorilloníticas naturales. In *ANALES AFA* **2013** (Vol. 13, No. 1).

Shirazi, S., Lin, C. J., & Chen, D. Inorganic fouling of pressure-driven membrane processes—a critical review. *Desalination*, **2010** 250(1), 236-248.

Torres R.M. These Doctroal, Etude et Modelisation d'um Reacteru Membranaire Applique a des Reactions Triphasiques. *L'Universite Claude Bernard - Lyon I*, FRANCE (Université de soutenance): INIST - CNRS, Cote INIST: T 938878 **1993**.

Vuković, Z., Milutinović-Nikolić, A., Krstić, J., Abu-Rabi, A., Novaković, T., & Jovanović. The influence of acid treatment on the nanostructure and textural properties of bentonite clays. In *Materials Science Forum* **2005** 494, 339-344.

Winston W.S, Kamalesh H., Sirkar K. *Membrane Handbook*. Van Nostrand Reinhold, New York, **1994**, p. 1-3.

World Health Organization (WHO). **2011**. Hardness in Drinking-water. Visitado: 01/10/2013. Disponible en: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/hardness.pdf.

Zhang, L., Park, I. S., Shqau, K., Ho, W. W., & Verweij, H. Supported inorganic membranes: promises and challenges. *Jom*, **2009** 61(4), 61-71.