

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA
FACULTAD DE CIENCIAS**



TESIS

**“FABRICACIÓN DE CERÁMICOS POROSOS RECUBIERTOS CON
BENTONITA ACTIVADA PARA ADSORCIÓN DE COLORANTES”**

**PARA OBTENER EL TÍTULO PROFESIONAL DE:
INGENIERO FÍSICO**

**ELABORADO POR:
DALTON ANTONIO CHUMPITAZ PRINCIPE**

**ASESOR:
Dr. ABEL AURELIO GUTARRA ESPINOZA**

LIMA-PERÚ

2020

Dedico este trabajo a mi familia que me apoyó en todo momento, en especial a mi madre Delsi Príncipe.

Agradecimientos

Me gustaría agradecer en estas líneas la ayuda que me han prestado durante el proceso de investigación y redacción de este trabajo. En primer lugar, quisiera agradecer a mi familia que me ha ayudado y apoyado en todo.

A mi tutor, Dr. Abel Gutarra, por haberme orientado en todos los momentos que necesité sus consejos.

Así mismo, deseo expresar mi agradecimiento al Laboratorio de Materiales Nanoestructurados de la Facultad de Ciencias, donde se realizó este trabajo; al Research Center for Advanced Materials de la Facultad de Ciencias y al Laboratorio de Procesamiento de Minerales de la Facultad de Ingeniería Geológica Minera y Metalúrgica por el uso del molino de bolas, todos ellos de la Universidad Nacional de Ingeniería. Por todas las atenciones e información brindada a lo largo de esta indagación y a todas las personas que estuvieron involucradas en esta tesis, muchas gracias.

Resumen

Esta tesis consiste en preparar un cerámico poroso a partir de una mezcla de bentonita, caolinita y dolomita. Para este fin se siguió el método de réplica, usando una esponja polimérica como matriz. Luego se hicieron pruebas de permeabilidad del cerámico, para conocer la caída de presión que produce en un circuito hidráulico. Finalmente, se recubrió el cerámico con bentonita termoactivada y se verificó su capacidad de adsorción de colorante Azul de Metileno.

Se empezó preparando la barbotina que es la mezcla acuosa en diferentes proporciones de bentonita, caolinita, dolomita (B/C/D) por las iniciales de cada componente y un aditivo como aglomerante. La barbotina fue impregnada en una esponja de poliuretano comprimiéndola manualmente y descomprimiéndola, hasta que la esponja este recubierta de la barbotina. Luego fue calcinada hasta 1170 °C siguiendo un tratamiento térmico, para así obtener un cerámico poroso.

Se determinó con pruebas de esfuerzo mecánico que el cerámico poroso (40/20/40) % de composición, tiene el más alto esfuerzo de compresión mecánico de 747,2 kPa (cerámico optimizado).

Para medir la permeabilidad hidráulica del cerámico, se implementó un circuito cerrado de flujo continuo, teniendo al cerámico optimizado como elemento resistivo al paso del fluido. De esta forma, se obtuvo un coeficiente de permeabilidad intrínseco de $2,39 \times 10^4$ Darcys.

Se preparó bentonita activada por tratamiento termoácido y se recubrió el cerámico optimizado con este material. El cerámico recubierto mostró buena capacidad de adsorción del colorante azul de metileno en flujo continuo logrando disminuir una concentración inicial de 50 mg/L de azul de metileno a menos de 1 mg/L en 20 min.

INDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Antecedentes	1
1.2. Objetivos	3
2. FUNDAMENTO TEÓRICO	4
2.1. Materiales empleados	4
2.1.1. Bentonita	4
2.1.2. Caolinita	9
2.1.3. Dolomita	10
2.1.4. Esponja de poliuretano	11
2.1.5. Aglomerante	11
2.2. Termoactivación de la bentonita	11
2.2.1. Sedimentación de partículas descrito por la ley de Stokes	11
2.2.2. Activación de la bentonita purificada en medio ácido	13
2.3. Técnicas de caracterización	15
2.3.1. Difracción de rayos-X	15
2.3.2. Espectroscopia UV-visible	17
2.3.3. Termogravimetría	18
2.3.4. Permeabilidad de un medio poroso	19
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	22
3.1. Materiales e insumos	22
3.2. Elaboración de la barbotina	22
3.2.1. Molienda	22
3.2.2. Tamizado	23
3.2.3. Mezcla	24
3.3. Impregnación de la esponja de poliuretano con la barbotina	24
3.4. Calcinación y obtención del cerámico poroso	25
3.5. Obtención del cerámico poroso con la mayor resistencia	

a la compresión (optimizado)	26
3.6. Pruebas de permeabilidad	27
3.7. Termoactivación de la bentonita	28
3.7.1. Purificación de la bentonita	28
3.7.2. Disolución parcial en medio ácido de la bentonita purificada	30
3.8. Recubrimiento de cerámicos optimizados con bentonita activada	31
3.9. Adsorción de Azul de Metileno en el cerámico optimizado recubierto	32
3.10. Diagrama de flujo	34
4. RESULTADOS EXPERIMENTALES	35
4.1. Análisis termogravimétrico de los materiales empleados	35
4.1.1. Dolomita	35
4.1.2. Caolinita	36
4.1.3. Bentonita	36
4.1.4. Cerámico optimizado	37
4.2. Esponja de poliuretano	38
4.3. Esfuerzo máximo de compresión	39
4.4. Permeabilidad del cerámico optimizado	41
4.5. Difractograma de Rayos-X (DRX)	43
4.5.1. Dolomita	43
4.5.2. Caolinita	44
4.5.3. Bentonita, bentonita purificada y bentonita activada	45
4.6. Isoterma de adsorción de la bentonita activada	46
4.7. Pruebas de colorante Azul de Metileno en los cerámicos optimizados recubiertos	51
5. DISCUSIÓN	55
5.1. Resistencia a la compresión	55
5.2. Permeabilidad del cerámico optimizado	57
5.3. Componentes según el patrón de difracción de rayos-X.	59
5.3.1. Dolomita	59

5.3.2. Caolinita	59
5.3.3. Bentonita	60
5.4. Adsorción de Azul de Metileno en bentonita activada y purificada	61
5.5. Pruebas de colorante Azul de Metileno en el cerámico optimizado y recubierto	64
6. CONCLUSIONES	66
7. LISTADO DE ACRÓNIMOS Y SÍMBOLOS	67
7.1. Acrónimos	67
7.2. Símbolos	68
8. REFERENCIAS	70

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes

Se han encontrado antecedentes locales sobre la elaboración de cerámicos porosos, como el de José Inga [1] que fabricó este tipo de material por el método de la esponja polimérica impregnando arcilla esmectita, principalmente montmorillonita (en agua), sobre una esponja de poliuretano. Le aplicó un tratamiento térmico con temperaturas menor que 750 °C, debido que a temperaturas mayores, la montmorillonita cambia sus propiedades adsorbentes. Posteriormente evaluó este material poroso como adsorbente de colorantes en efluentes. Aunque reportó buenos resultados para adsorción, el cerámico fabricado tuvo muy baja resistencia mecánica.

W. Vásquez y H. Deza [2] hicieron cerámicos porosos con el método de la esponja polimérica partiendo de hidroxiapatita y también restos óseos de equino. Para la molienda y homogeneidad utilizaron un molino de atrición y un tratamiento térmico en dos procesos. El primero se hizo a 500 °C para la eliminación de la esponja de poliuretano y luego a 1 200 °C para que el cerámico tenga buena resistencia mecánica. Luego lo evaluaron para la retención de metales pesados como el cadmio y el plomo.

Erika G. Tuesta [3] evaluó la capacidad adsorbente de colorantes textiles sobre arcilla en polvo termoactivada. La activación se hizo en solución acida HCl 2 N a 90 °C. Como adsorbato se utilizaron colorantes tipo azoico de la industria textil. Obtuvo arcilla activada con la capacidad de adsorber hasta casi 20 veces lo que una arcilla natural. La desventaja de este tipo de material es su forma de polvo, que al ser usado en el tratamiento de efluentes hace difícil su separación del efluente.

María Sun [4] modificó las arcillas naturales para usarlos como adsorbentes, primero purificó la bentonita natural por decantación (Ley de Stokes) para retirar el feldespato, mica, cuarzo; posteriormente una descarbonización con ácido acético para luego una termoactivación a la bentonita purificada. La aplicación fue en la decoloración de aceites.

Sobre trabajos de investigación externos en este tema, se puede mencionar el de W.T. Tsai, C. W. Lai y K. J. Hsien [5] quienes describieron el efecto del tamaño de la partícula de una arcilla activada en el proceso de adsorción de un pesticida, de una solución acuosa, sobre una superficie activada a 25 °C y a un pH inicial de 11. Se realizó las mediciones de las propiedades de los poros de los adsorbentes de arcilla con tamaños de partículas diferentes. La isoterma de adsorción fue descrita por el modelo de Freundlich cuya máxima adsorción fue de 60 mg de pesticida por gramo de arcilla activada, además, el tamaño de la partícula de la arcilla activada fue considerable. La cinética de adsorción del pesticida por la arcilla adsorbente, disminuyó con el aumento del tamaño de partícula.

E. Souza y C. B. Silveira [6] fabricaron cerámicos porosos por el proceso de réplica. Se impregnaron esponjas de poliuretano por inmersión en barbotina (arcilla con agua) para luego aplicarle un tratamiento térmico. Se observó que entre 312 °C y a 393 °C se descompone la esponja de poliuretano produciendo CO₂, CO, NH₃. De acuerdo al análisis térmico gravimétrico, la sinterización empezó a los 570 °C y se completó a los 700 °C, donde la cristalización toma lugar. Las principales fases cristalinas identificadas por el difractograma de rayos X (DRX) fueron silicato de zirconio, metasilicato de litio y β-espodumeno. Obtuvieron un diámetro de celda de aproximadamente 260 μm y una porosidad del 75-78 %. Se midieron, por pruebas simples, los valores de la fuerza de compresión que fueron bajo los 500 kPa y el coeficiente de permeabilidad intrínseca de alrededor de los 1 000 Darcys.

Xipeng Pu [7] desarrolló un método para la fabricación de cerámicos porosos reticulados con nitruro de silicio. Su estructura fue regulada usando la esponja de poliuretano como matriz y observó que la viscosidad juega un papel importante en la impregnación. Primero la esponja de poliuretano fue cubierta con una delgada capa de barbotina mezclado con aditivos como carboximetil celulosa y silicato de sodio. La esponja fue calcinada obteniendo un cuerpo poroso y resistente. Finalmente, la esponja fue otra vez recubierta con barbotina y calcinada. Su estructura mejoró con una porosidad del 70-90 %.

1.2. Objetivos

- Fabricar cerámicos porosos mediante el método de la esponja polimérica, con alta resistencia mecánica.
- Recubrir el cerámico con bentonita activada y probar su capacidad de adsorción del colorante Azul de Metileno.

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

En esta sección se explica cuáles son las características de los materiales que se usaron para la fabricación de cerámicos porosos. Estos materiales fueron la bentonita, caolinita y dolomita. Se determina la mejor proporción entre ellos y cuál es el procedimiento térmico que permite obtener la mayor resistencia mecánica posible. Usando la técnica de decantación, se purificó la bentonita y su composición se analizó por difracción de rayos-X. También se describe la activación ácida de la bentonita, que se usó para evaluar su capacidad adsorción del colorante.

2.1. Materiales empleados

2.1.1. Bentonita

La bentonita es una arcilla formada principalmente por montmorillonita y además compuesto de sustancias como fragmentos de roca, cristobalita, cuarzo, muscovita, óxidos hidratados, geles, etc. Es originado a partir de la meteorización de rocas, constituido principalmente por aluminosilicatos hidratados.

Los minerales arcillosos están dentro del grupo de los filosilicatos del cual deriva del griego, *phyllos* = hoja, son en general blandos, de peso específico relativamente bajo, escamosos cuyas características provienen de la capa de SiO_4 de extensión indefinida [8].

Los minerales arcillosos son clasificados según el Comité Internacional para estudios de arcillas (AIPEA). Las arcillas se clasifican según la tabla 2.1.

Tabla 2.1 Clasificación de los filosilicatos en relación a su mineralogía correspondiente elaborada por Bailey y Brindley [9].

Tipo de arcilla	Tipo de empaquetamiento	Grupo	Sub grupo	Especies
silicatos laminares	1:1 una capa tetraédrica y una capa octaédrica	Caolin-sepentina	Serpentina (Tr) Caolines (Di)	Crisolito, Antigorita Caolinita, Dickita, Nacrita
	2:1 dos capas tetraédricas y una capa octaédrica	Pirofilita-Talco	Talco (Tr) Pirofilita (Di)	Talco Pirofilita
		Esmectita	Esmectitas (Tr) Esmectitas (Di)	Saponita, Hectorita Montmorillonita, Beidellita
		Vermiculita	Vermiculitas (Tr) Vermiculitas (Di)	
		Illita	Illitas (Tr) Illitas (Di)	Illita, Glauconita
		Mica	Micas (Tr) Micas (Di)	Flogopita, Lepidolita Moscovita, Paragonita
	2:2 dos capas tetraédricas y dos capas octaédricas	Clorita	Cloritas (Tr) Cloritas (Di)	Sudoita, Nimita Clinocloro, chamosita
silicatos (fibrosos)	2:1 dos capas octaédricas y una capa tetraédrica	Sapiolita Paligorskita	Sapiolita (Tr) Paligorskita (Di)	

(Tr) = Trioctaédricas, (Di) = Dioctaédricas.

La montmorillonita es el compuesto principal de la bentonita, es un material sedimentario heterogéneo de granulometría y textura fina (mineral menor a 2 μm . de diámetro) y de densidad aproximada de 2 000 kg/m^3 .

Sus propiedades plásticas aumentan con la humedad, por ello son deformables bajo presión. Se puede modificar su estructura cristalina a las necesidades que uno requiera como por ejemplo con un tratamiento térmico o un tratamiento ácido [10].

Su estructura cristalina está formada por una capa octaédrica comprendida entre dos capas tetraédricas. La capa tetraédrica está formada por tetraedros cuyos vértices son oxígeno y su átomo central es el aluminio o silicio. Los tetraedros comparten tres oxígenos entre sí, cuyas bases están en el mismo plano y forman una red hexagonal como se muestra en la figura 2.1. La capa octaédrica está formada por octaedros, cuyos vértices son oxígenos e hidróxilos y su átomo central es el aluminio o magnesio. Los octaedros forman una lámina de cara triangular como se muestra en la figura 2.2.

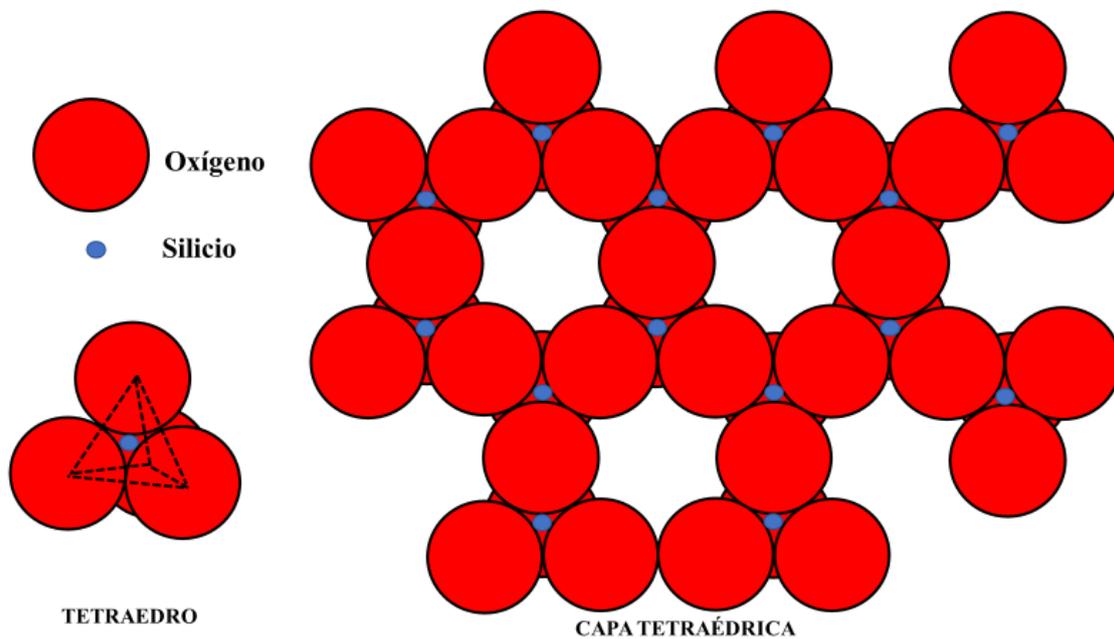


Figura 2.1 Estructura básica de la capa tetraédrica de la montmorillonita.
(De R. E. Grim, 1968, *Clay Mineralogy*, McGraw Hill Book Co.)

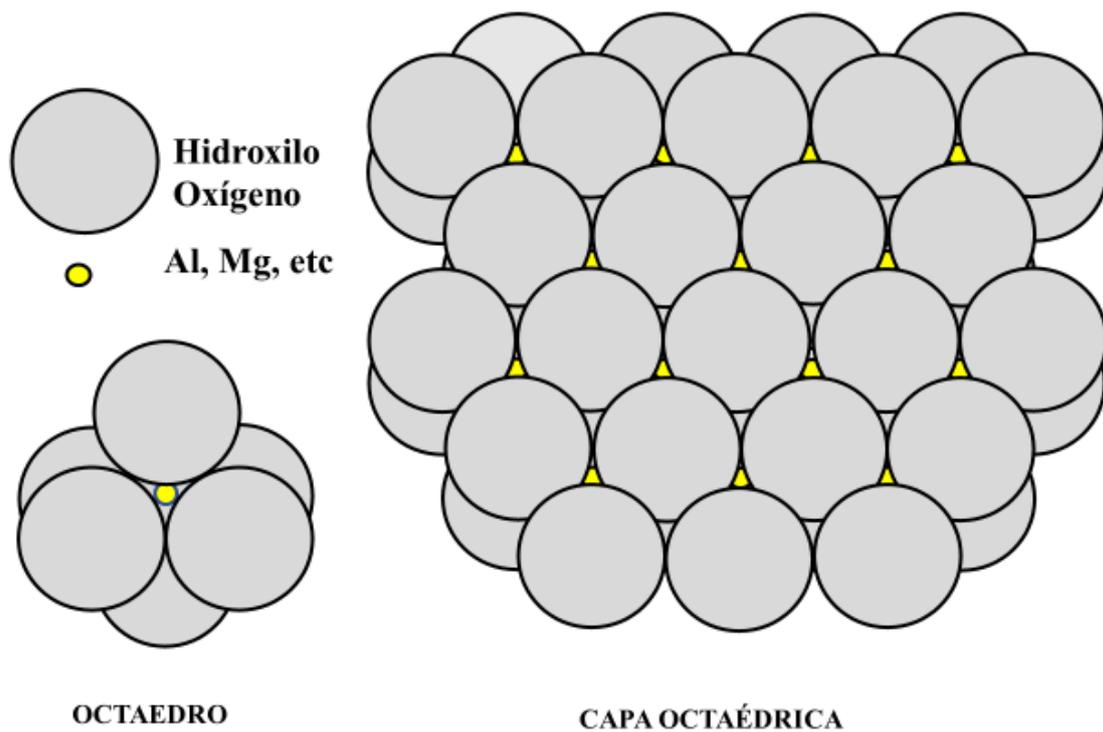


Figura 2.2 Estructura básica de la capa octaédrica de la montmorillonita.
 (De R. E. Grim, 1968, *Clay Mineralogy*, McGraw Hill Book Co.)

Al unir estas 2 capas tetraédricas y la capa octaédrica formando un sándwich se obtiene la estructura laminar de la montmorillonita.

El plano común que comparten las capas octaédricas y tetraédricas está formado por oxígenos apicales compartidos. Estos están opuestos a la base de la capa tetraédrica y en dirección normal a esta, más hidroxilos que no son compartidos. Aquellos se ubican en el centro de estos anillos hexagonales de estos oxígenos apicales y en el mismo plano como se muestra en la figura 2.3.

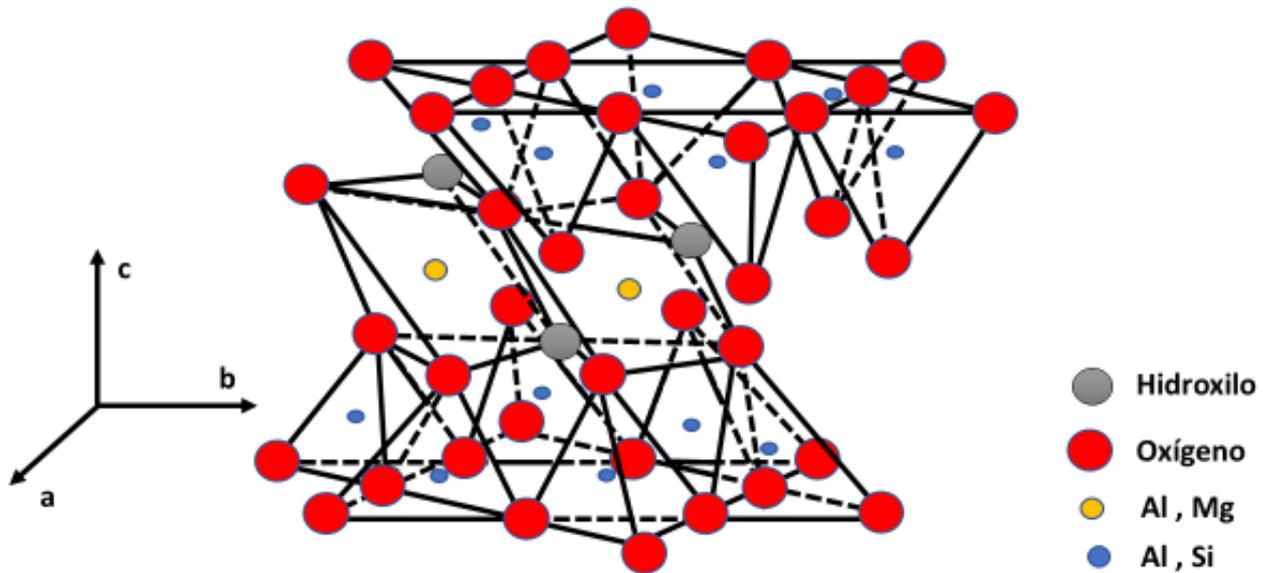


Figura 2.3 Estructura cristalina de la montmorillonita.

(De R. E. Grim, 1968, *Clay Mineralogy*, McGraw Hill Book Co.)

En la capa octaédrica por lo general el magnesio sustituye al aluminio y en la capa tetraédrica el aluminio sustituye al silicio, quedando cargado negativamente la lámina [11]. Esta carga negativa se compensa atrayendo a cationes de cambio (Ca, Na) o moléculas de agua.

Cuando las láminas contiguas están juntas, la atracción en las capas tetraédricas es débil. Debido a esto los cationes de cambio y las moléculas polares, entran y causan una expansión en el eje c desde 9,6 Å hasta los 21,4 Å de la estructura laminar de la montmorillonita [12].

La fórmula de la montmorillonita es $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$.

Las bentonitas se dividen en sódicas, cálcicas y magnesianas.

La bentonita sódica contiene un alto nivel de iones de sodio y se hincha al mezclarse con el agua más que la cálcica.

El catión intercambiable de la bentonita cálcica es el calcio, no se hincha al mezclarse con agua como la sódica, pero con un tratamiento ácido sirve para decolorar aceites.

La bentonita magnesiana o tierra de Fuller decoloran los aceites sin este tratamiento.

La bentonita puede estar compuesta por cuarzo, cristobalita, muscovita pero su calidad depende del porcentaje de montmorillonita. Debido que esta le da capacidad de hidratación y captación de iones metálicos [13].

2.1.2. Caolinita

La caolinita es un mineral que pertenece a la familia de los filosilicatos laminares de empaquetamiento 1:1 y de capa dioctaédrica como se muestra en la figura 2.4. Se produce por la meteorización de los silicatos de aluminio, es generalmente untuoso y plástico y además es el principal componente del caolín. Se le encuentra con feldespatos en rocas erosionadas y transportado por el agua, mezclado con cuarzo y otros minerales se deposita en lagos, etc., en forma de montaña de arcilla. Su fórmula es $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ [8].

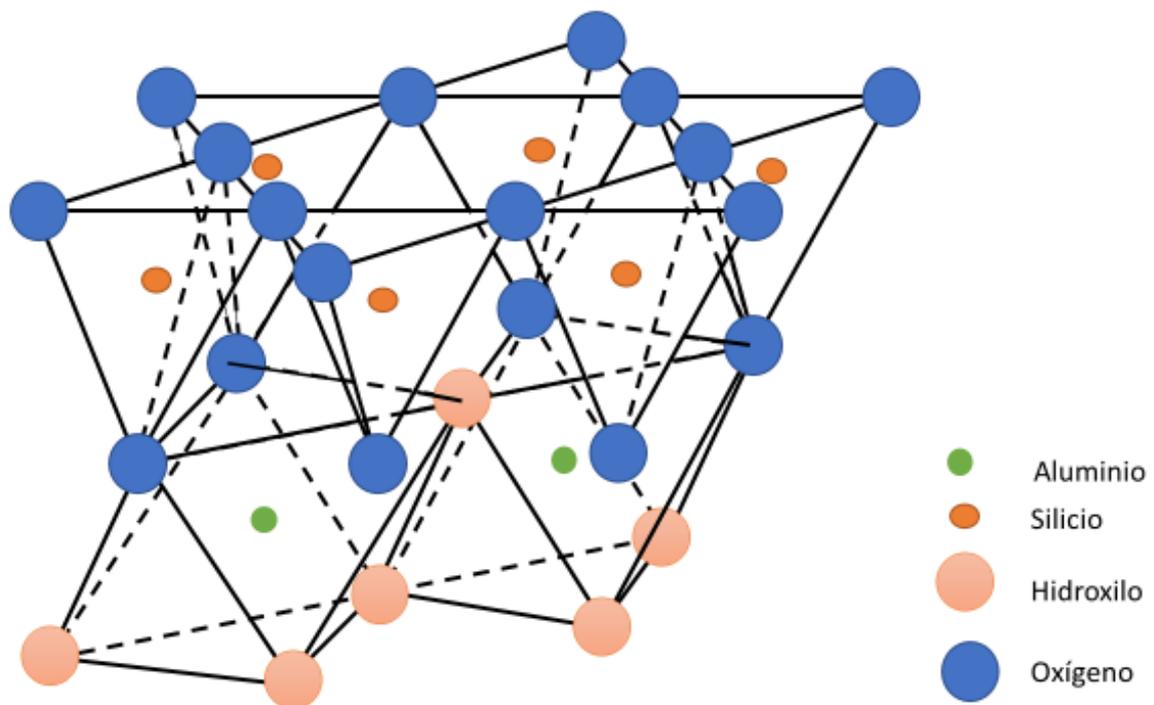


Figura 2.4 Estructura cristalina de la caolinita.

(De R. E. Grim, 1968, *Clay Mineralogy*, McGraw Hill Book Co.)

2.1.3. Dolomita

Es un carbonato calcio y magnesio $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ que pertenece al grupo de las dolomitas donde también se encuentra la ankerita $\text{CaFe}(\text{CO}_3)$ y la kuthnahorita $\text{CaMn}(\text{CO}_3)$. Tiene su origen principalmente sedimentario y es también un constituyente de las rocas carbonatadas.

Su estructura cristalina de la dolomita es un romboedro parecido a la calcita CaCO_3 como se muestra en la figura 2.5. La composición de la dolomita es intermedia entre CaCO_3 y MgCO_3 (magnesita) con Ca: Mg 1:1. A temperaturas superiores a unos 1000-1100 °C existe una solución sólida completa entre la calcita y la dolomita [8].

La dolomita tiene aplicaciones importantes en la cerámica, en la agricultura, en la pintura, etc. Se usa como componente para fabricar vidrio, material de construcción para cemento, excelente aislante térmico y también como fundente.

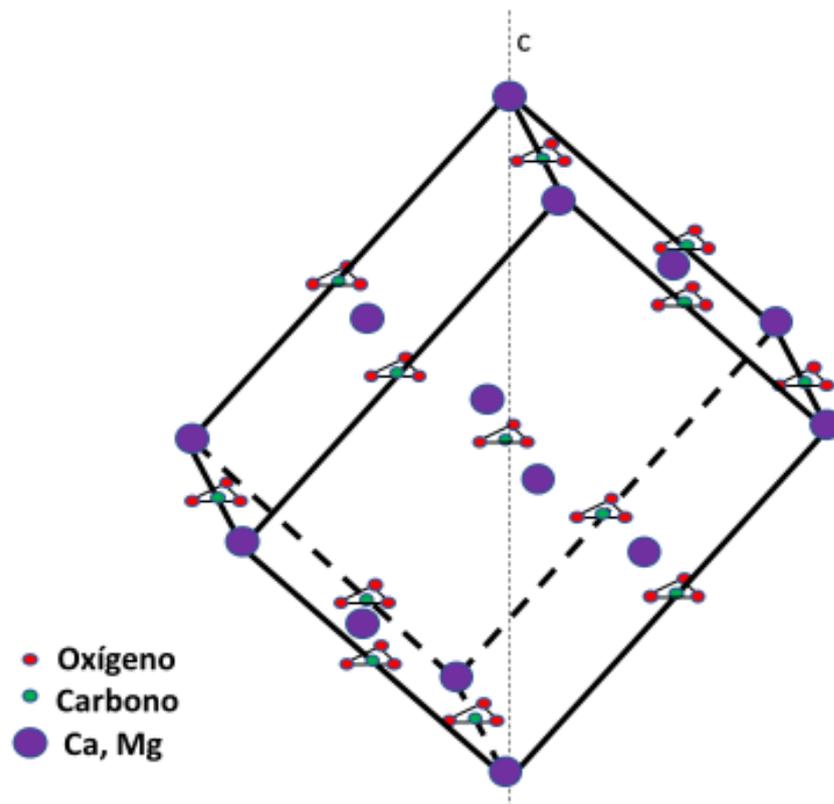


Figura 2.5 Estructura cristalina de la dolomita. (De Essene, E. J. 1983. Solid solutions and solvi among metamorphic carbonates with applications to geologic thermobarometry, en *Carbonates: Mineralogy and Chemistry. Reviews in Mineralogy*, vol. 11, pág 77-96.)

2.1.4. Esponja de poliuretano

Los tres materiales descritos anteriormente se utilizaron para mezclarlos en medio acuoso e impregnarlos en una esponja porosa. Luego calcinar esta esponja y obtener la réplica negativa de la esponja que es el cerámico poroso. Se requirió que el cerámico sea poroso debido a que mientras más área tenga, mayor capacidad de adsorción tendrá. La esponja de poliuretano es un plástico que se obtiene de la reacción química de un polioliol y un isocianato, esta reacción libera dióxido de carbono y este gas va formando las burbujas o poros de la esponja de poliuretano. Los poros de esta esponja se encuentran interconectados y presentan una alta permeabilidad, lo que permite a un líquido atravesarlo con baja caída de presión.

2.1.5. Aglomerante

Para la mezcla acuosa de los 3 materiales antes mencionados se utilizó el carboximetil celulosa de sodio CMC-Na. Es un aglomerante que incrementa la viscosidad de la suspensión cerámica y proporciona resistencia al producto. Cuando la esponja es impregnada le da una fluidez para ser impregnada y poseer una viscosidad mayor para que las partículas de la mezcla se mantengan adheridas a la esponja de poliuretano.

2.2. Termoactivación de la bentonita

2.2.1. Sedimentación de partículas descrito por la ley de Stokes

La sedimentación depende de los tamaños de las partículas suspendidas como también de la viscosidad del fluido donde se encuentran dichas partículas.

Las partículas coloidales permanecerán suspendidas en los fluidos por mucho tiempo, mientras las partículas grandes precipitarán cuando las suspensiones estén en reposo [14]. La bentonita está conformada en su mayoría de cuarzo, cristobalita, muscovita y montmorillonita que es el componente principal de la bentonita; esta última menos densa que las anteriores. Si es una partícula muy

densa, la fuerza de gravedad será mayor y precipitará muy rápido. Si es una partícula de baja densidad, como la montmorillonita, tendrá una velocidad límite, y no precipitará tan rápido, como se muestra en la figura 2.6.

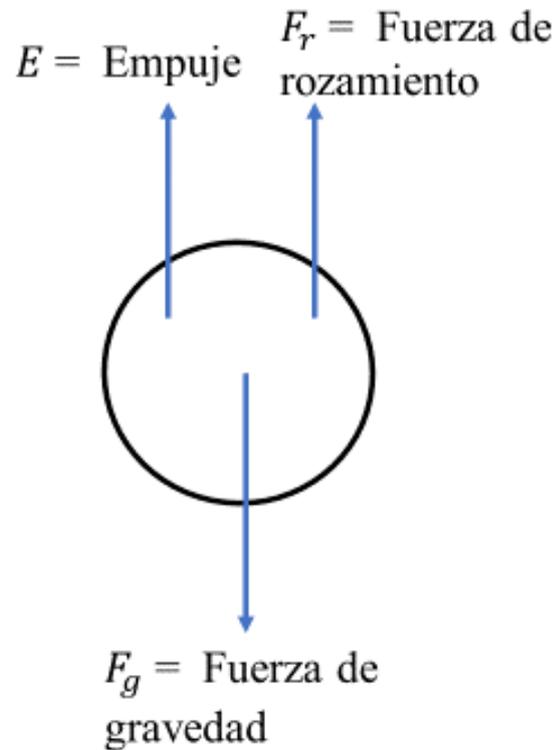


Figura 2.6 Representación de una partícula de montmorillonita inmersa en un fluido.

Se sabe que,

$$E = \rho_{\text{líqu.}} g V_{\text{sum.}} \quad (2.1)$$

$$F_g = mg = \frac{4\pi R^3}{3} \rho_{\text{mont.}} g \quad (2.2)$$

$$F_r = 6\pi R\eta v \quad (2.3)$$

donde,

$\rho_{\text{líqu.}}$: Densidad del líquido.

$\rho_{\text{mont.}}$: Densidad de la montmorillonita.

g : Aceleración de la gravedad.

$V_{\text{sum.}}$: Volumen sumergido de la partícula.

m : Masa de la partícula.

R : Radio de la partícula.
 η : Viscosidad del líquido.
 v : Velocidad de la partícula.

Para obtener la velocidad límite de una partícula de montmorillonita se debe igualar la fuerza de gravedad con la suma de las fuerzas de rozamiento y empuje dado que no habrá aceleración ya que es una partícula suspendida.

Igualando la ecuación (2.2) con la suma de las ecuaciones (2.1) y (2.3).

Despejando se obtiene que la velocidad límite de la partícula en suspensión es,

$$v = \frac{2(R)^2(\rho_{mont.} - \rho_{líq.})g}{9\eta}. \quad (2.4)$$

Conociendo la velocidad límite se puede determinar la posición en una probeta donde se concentran partículas de un tamaño determinado.

2.2.2. Activación de la bentonita purificada en medio ácido

La forma estándar de activar la bentonita es disolviéndola parcialmente en un medio ácido (pH 2, aproximadamente) a temperaturas entre 90 y 100 °C. Los iones metálicos en los sitios octaédricos (Al) son disueltos en el medio ácido, produciendo una carga neta negativa en el material. Los sitios tetraédricos también son parcialmente disueltos, pero en menor proporción. La carga neta negativa que adquiere la bentonita la convierte en un adsorbente de cationes disueltos o moléculas polares [15]. Esto le confiere a la bentonita activada la capacidad de adsorber contaminantes orgánicos e inorgánicos con carga positiva como se muestra en la figura 2.7.

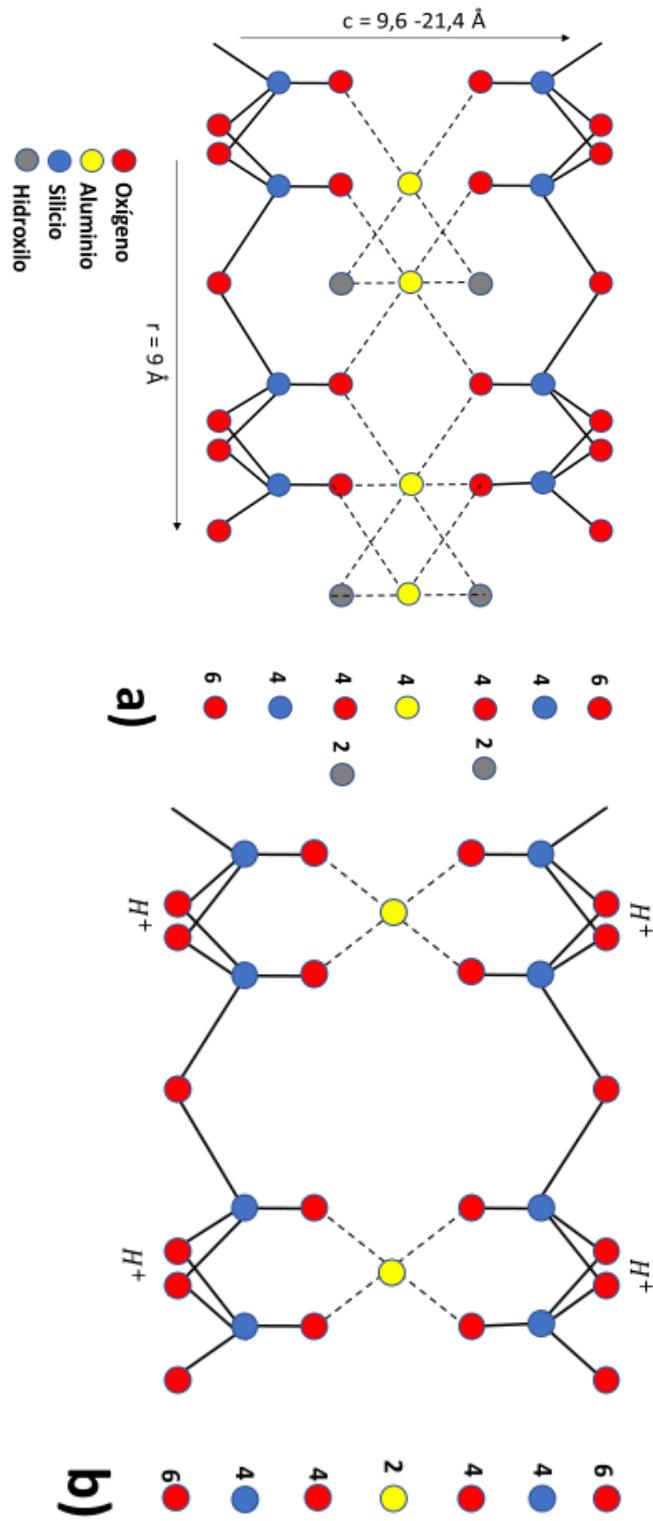


Figura 2.7 Estructura de la montmorillonita componente principal de la bentonita, a) antes del ataque ácido, b) después del ataque con HCl 2 N y 90 °C.

(De R. E. Grim, 1968, *Clay Mineralogy*, McGraw Hill Book Co.)

2.3. Técnicas de caracterización

2.3.1. Difracción de rayos-X

Se utilizó el difractómetro de rayos-X para poder identificar las fases en la bentonita, purificada y tratada con ácido, caolinita y dolomita. También para poder calcular el tamaño del cristal de cada uno de estos componentes.

Los rayos-X son ondas electromagnéticas cuya longitud de onda es del mismo orden de magnitud que la distancia de periodicidad de la red.

Si un haz de rayos-X incide sobre un conjunto de planos formando un ángulo θ , entonces el haz de rayos-X reflejado formará también un ángulo θ como en el caso de la reflexión óptica. El patrón observado es el resultado de la interferencia constructiva y destructiva de la radiación dispersada por todos los átomos.

La interferencia constructiva se producirá cuando la diferencia de camino óptico entre los rayos de una familia de planos sucesivos sea igual a un número entero de longitud de onda [16]. El rayo que incide sobre el segundo plano viaja $AB+BC$ más lejos que el rayo que incide sobre el primer plano como se muestra en la figura 2.8.

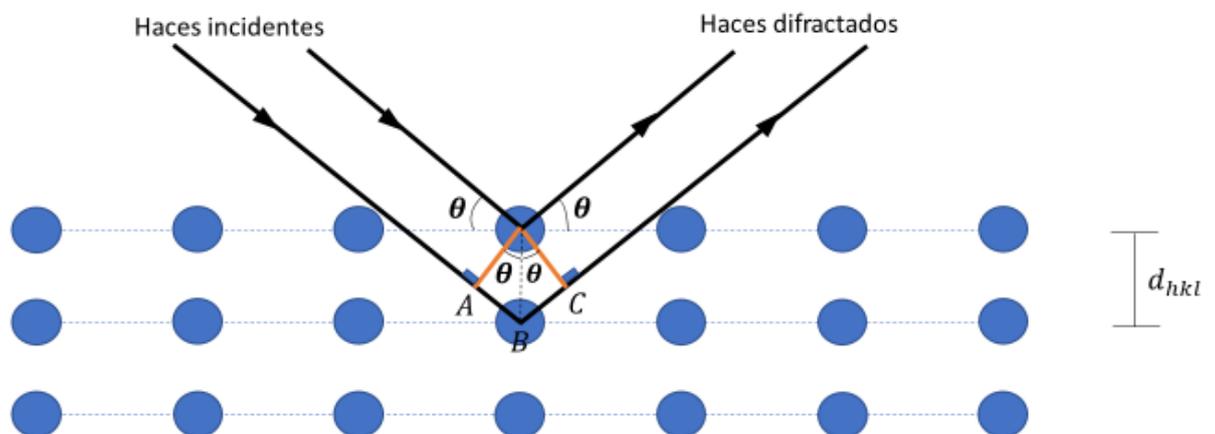


Figura 2.8 Haz de rayos-X que hacen un ángulo θ con una familia de planos paralelos con una distancia interplanar d_{hkl} .

Estos dos rayos estarán en fase si,

$$AB + BC = n\lambda \quad (2.5)$$

Donde n es un entero y también se puede ver según la figura 2.8 que,

$$AB = BC = d_{hkl} \sin \theta \quad (2.6)$$

Reemplazando (2.6) en (2.5) Se obtiene la ley de Bragg,

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (2.7)$$

Los difractogramas fueron obtenidos con un difractómetro Equinox 100 con detector fijo y radiación Cu-K α con longitud de onda de 1,54056 Å.

Las condiciones de medida fueron,

- Voltaje: 45 kV.
- Intensidad de corriente: 0,4 mA.
- Intervalo de medición: $0^\circ < 2\theta < 110^\circ$.
- Tiempo de barrido: 15 minutos.

El método utilizado para obtener los difractogramas fue el método del polvo, el cual consiste en pulverizar el material y ponerlo en un portamuestra, sobre el cual incide la radiación.

Para la identificación de la composición mineralógica se utilizó la base de datos del software Match!.

2.3.2. Espectroscopia UV-visible

Es una técnica que determina la concentración de un soluto en una solución. Las moléculas del soluto, absorben la radiación y la cantidad de luz absorbida depende linealmente con la concentración del soluto

La absorbancia (A), indica la cantidad de luz absorbida por la muestra y se define como,

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) = -\log\left(\frac{I_t}{I_0}\right).$$

Además, la absorbancia es proporcional a la concentración C , a mayor número de moléculas mayor interacción con la luz, con la distancia d que recorre la luz por la solución y con la constante de proporcionalidad ϵ como se muestra en la figura 2.9 y en la ecuación (2.8) conocida como la representación de Lambert-Beer [17].

$$A = -\log\left(\frac{I_t}{I_0}\right) = C\epsilon d. \quad (2.8)$$

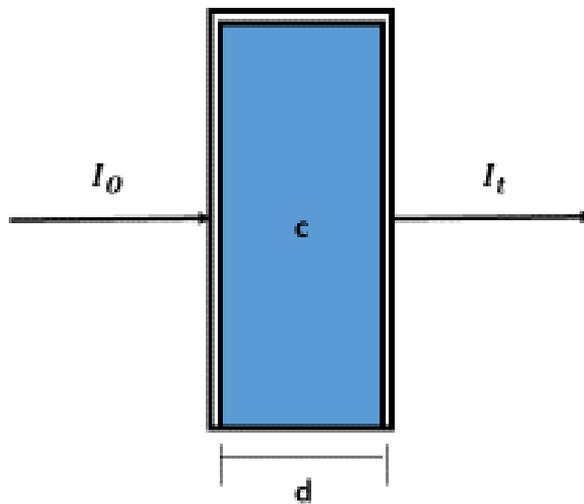


Figura 2.9 Representación de una celda con un compuesto en solución radiada con luz visible.

El espectro de absorción, es donde se muestra la cantidad de luz absorbida del compuesto para diferentes longitudes de onda. A partir del espectro de absorción para un determinado λ habrá una absorbancia máxima. El espectro de absorción

se utilizó para hallar la isoterma de adsorción del colorante azul de metileno sobre la bentonita. Con ayuda de la ecuación (2.8), se determinó la ecuación de la recta de calibración como se muestra en la ecuación (2.9),

$$A = Cp + b . \quad (2.9)$$

C: Concentración de Azul de Metileno.

p: Pendiente de la recta de calibración.

b: Intercepción con el eje de las absorbancias.

2.3.3. Termogravimetría

La termogravimetría TG es una técnica de análisis térmico, que determina la pérdida de masa en función de la temperatura y además se produce una transferencia de energía calorífica a la muestra. El porcentaje de masa se representa en el eje “y” y la temperatura en el eje “x”. El calor transferido hacia la muestra puede producir una transformación física o una reacción química responsable de la variación de la masa [18]. El análisis térmico diferencial DTA nos proporciona el cambio de entalpía generado por el sistema. Si el sistema libera calor será un efecto exotérmico, por el contrario, será un efecto endotérmico como se muestra en la figura 2.10. El DTG es la primera derivada del TG con respecto a la temperatura, e informa sobre la velocidad a la cual el porcentaje de masa disminuye. El DTG y el DTA suelen superponerse entre sí, con el fin de explicar lo que está pasando en los procesos térmicos.

Para el análisis termogravimétrico se coloca la muestra en un crisol de alúmina y un crisol vacío como referencia. El horno permite el ingreso de gases para tener una atmósfera de reactividad controlada.

Los análisis de fueron realizados en el equipo de termogravimetría TGA Labsys Evo 1150, Francia. En el Research Center for Advanced Materials de la Universidad Nacional de Ingeniería.

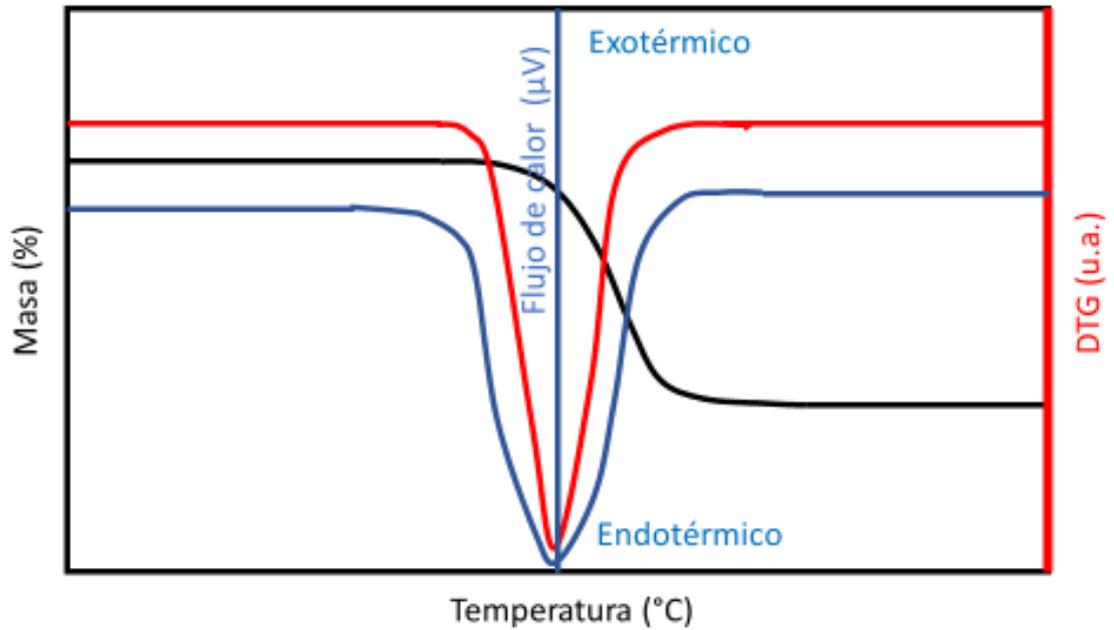


Figura 2.10 Esquema de un Análisis termogravimétrico

2.3.4. Permeabilidad de un medio poroso

Esta caracterización permitió saber cuánto flujo se puede hacer pasar por el cerámico poroso ya calcinado como se muestra en la figura 2.11. Se recurrió a la ley de Darcy, que establece que la cantidad de agua que fluye por un medio poroso es proporcional a la sección transversal y al gradiente hidráulico como se muestra en la ecuación (2.10). Esta ley solo se aplica para un medio homogéneo y continuo donde las fuerzas inerciales son despreciables. Para velocidades muy altas o muy bajas la ley de Darcy no se cumple [19].

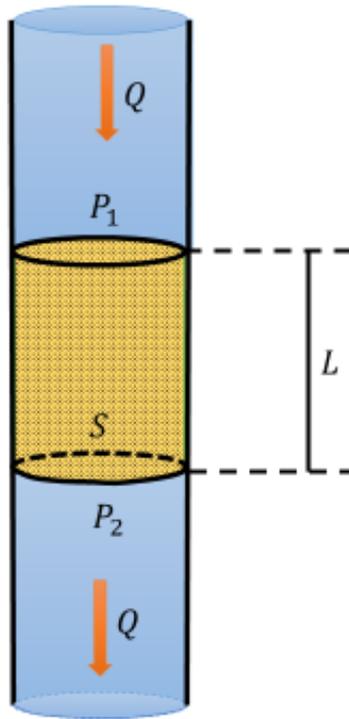


Figura 2.11 Representación de un fluido (agua) atravesando un cerámico poroso.

$$Q = Ski = Sk \frac{(\Delta P)}{Lg\rho}, \quad (2.10)$$

donde,

Q : Caudal.

S : Área de sección transversal del cerámico poroso.

k : Coeficiente de permeabilidad.

i : Gradiente hidráulico adimensional.

$\Delta P = P_1 - P_2$: Caída de presión.

L : Longitud del cerámico.

g : Aceleración de la gravedad.

ρ : Densidad del agua.

La ley de Darcy también se aplica en arenas saturadas u otros suelos de granos finos, también saturados, donde la circulación del agua no afecta la estructura del material. La ley de Darcy puede ser expresada de la siguiente manera,

$$\frac{Q L}{S(\Delta P)} = \frac{Q i}{S g \rho} = \frac{k}{g \rho} = \frac{K}{\eta}, \quad (2.11)$$

donde,

η : Viscosidad del agua.

K : Coeficiente de permeabilidad intrínseco.

1 Darcy = $9,86 \times 10^{-13} \text{ m}^2$.

Además el coeficiente de permeabilidad intrínseco es proporcional al diámetro promedio de los poros del cerámico poroso. Esta relación puede ser expresada de la siguiente manera,

$$K = C D^2, \quad (2.12)$$

donde,

C : Constante adimensional relacionada con la configuración del fluido

D : Diámetro promedio de los poros del cerámico poroso.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En esta sección se indica como se preparó la barbotina que es la mezcla acuosa de bentonita, caolinita, dolomita y el aglomerante (CMC). Se detalla el proceso de impregnación de la barbotina, el secado y la calcinación de la muestra hasta llegar al cerámico poroso rígido, de forma cilíndrica. Se describe la variación de los componentes B/C/D para lograr la mayor resistencia mecánica y finalmente las pruebas de adsorción de colorantes sobre el cerámico recubierto con arcilla activada.

3.1. Materiales e insumos

Los polvos cerámicos B/C/D fueron adquiridos de la compañía COMACSA en Lima, Perú.

El colorante Azul de Metileno de grado industrial, se compró de la compañía Pflucker S.A.

3.2. Elaboración de la barbotina

Para la elaboración de la barbotina se mezclaron 1000 g de bentonita, caolinita y dolomita en bandejas de pírex. Las mezclas en diferentes proporciones, que llamaremos B/C/D se secaron en un horno a 50 °C durante 24 horas.

3.2.1. Molienda

Una vez pasado las 24 horas del secado se molió el material B/C/D en proporciones variadas dentro del molino de bolas, 500 g como máximo de material total, junto con 20 bolas de alúmina de 4 cm de diámetro. Se programó el molino para un tiempo de molienda de 10 minutos a 50 rpm como se muestra en la figura 3.1.

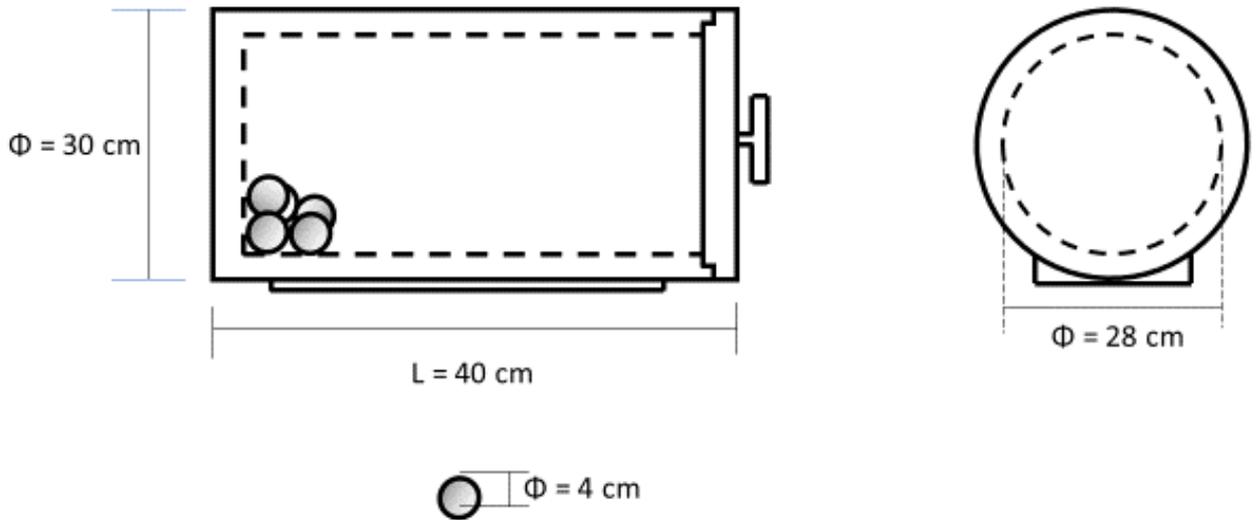


Figura 3.1 Molino rotatorio y bolas de alúmina empleadas.

3.2.2. Tamizado

Después de la molienda se procedió a tamizar el material B/C/D en la malla de $150 \mu\text{m}$ como se muestra en la figura 3.2, poniendo el tamiz como máximo 150 g de material B/C/D para no dañar la malla. Luego se programó a constante agitación durante 10 minutos.

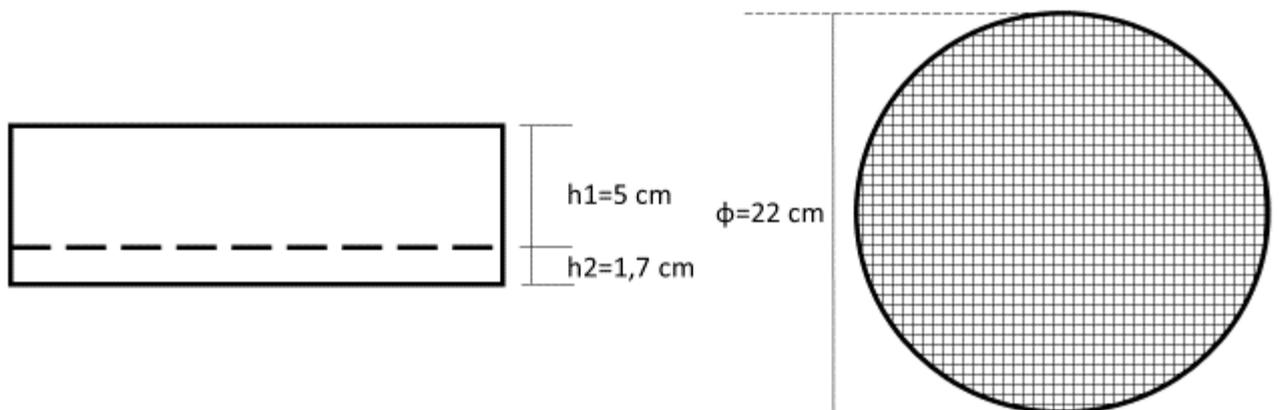


Figura 3.2 Tamiz metálico de $150 \mu\text{m}$.

3.2.3. Mezcla

El material tamizado se dispersó en 3 L de agua destilada y se le añadió 1 % en masa de CMC-Na (carboximetil celulosa de sodio), se mantuvo en constante agitación como se muestra en la figura 3.3 durante 10 minutos a 1 500 rpm para obtener finalmente la barbotina.

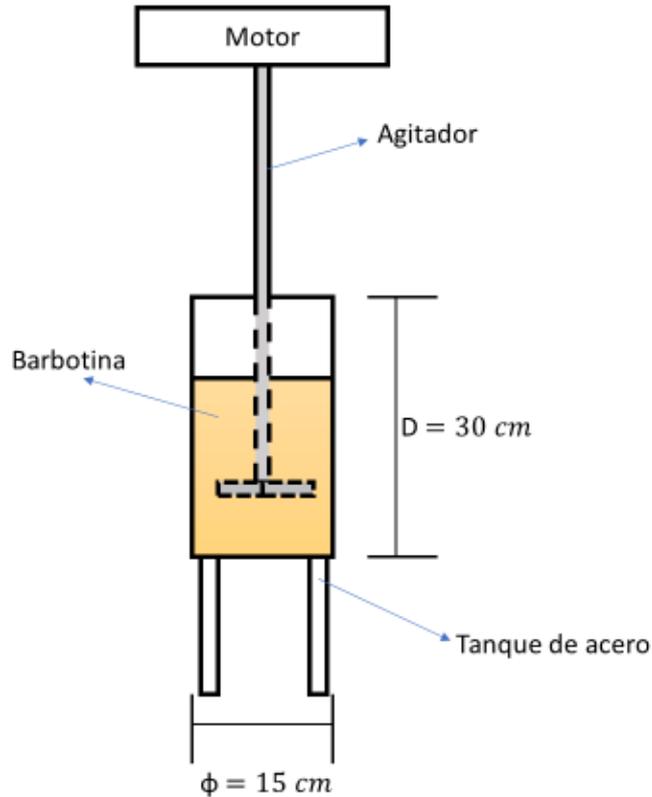


Figura 3.3 Proceso de agitación de la barbotina.

3.3. Impregnación de la esponja de poliuretano con la barbotina

Para la impregnación se usó una esponja cilíndrica de 10 cm de altura y 5,2 cm de diámetro y un recipiente cilíndrico para verter la barbotina. En este proceso se utilizó un mango para aplastar la esponja dentro de la barbotina y soltarla hasta que recupere su forma. Esta operación se repitió 10 veces, en intervalos de 30 segundos, para quitar el aire como se muestra en la figura 3.4.

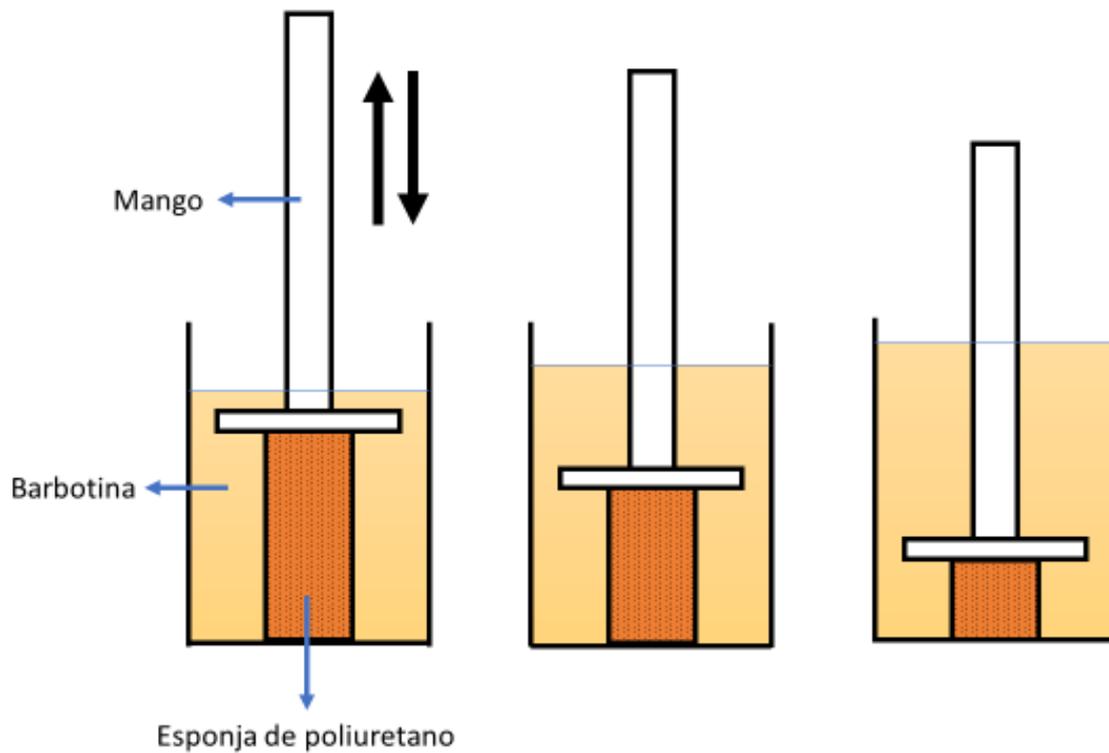


Figura 3.4 Proceso de impregnación de la barbotina en la esponja.

Después de la impregnación se tomó el recipiente y sin sacar la esponja de poliuretano inmersa en la barbotina se llevó al secador por 1 hora a 60 °C. Después se sacó la esponja de la barbotina, se giró 180 ° cada 10 minutos durante 2 horas. Se hizo esto para que el material no caiga por gravedad y además se le quitó el exceso de barbotina de las paredes con una brocha para que no tape los poros de las paredes. Finalmente se dejó en el horno durante 24 horas a 60 °C.

3.4. Calcinación y obtención del cerámico poroso

Una vez que la esponja se secó, se introdujo al horno para ser calcinado siguiendo el tratamiento térmico con una secuencia de calentamiento que se muestra en la figura 3.5. La esponja se gasificará dejando una réplica de ella compuesto por el material cerámico.

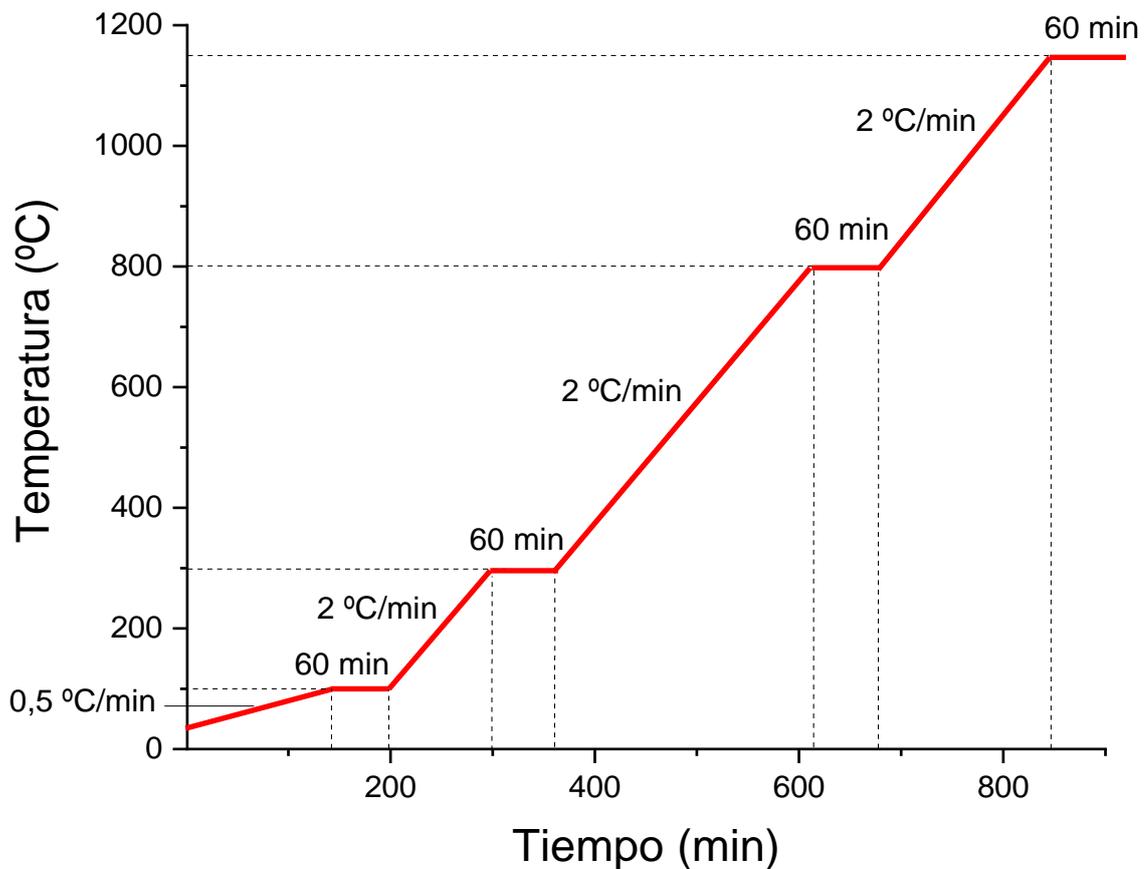


Figura 3.5 Rampas de calentamiento para el proceso de calcinación.

3.5. Obtención del cerámico poroso con la mayor resistencia a la compresión (optimizado)

Se repitieron los procesos 3.2; 3.3 y 3.4 para una serie de combinaciones de B/C/D. Se le hicieron pruebas de resistencia mecánica a todos estos cerámicos, y se obtuvo el cerámico con mayor resistencia a la compresión que se le llamó “cerámico optimizado”. Después únicamente se fabricaron más cerámicos optimizados. A los cerámicos optimizados se le hizo las pruebas de permeabilidad y se les recubrió con bentonita activada para las pruebas de adsorción de Azul de Metileno.

3.6. Pruebas de permeabilidad

Para realizar estas pruebas se implementó un circuito cerrado para la circulación de un flujo de agua, como se aprecia en la figura 3.6. El cerámico optimizado se colocó dentro de un tubo de plástico en el camino del flujo. Con dos manómetros se midieron las presiones de entrada y salida. El flujo del agua fue medido con un flujómetro a través del circuito.

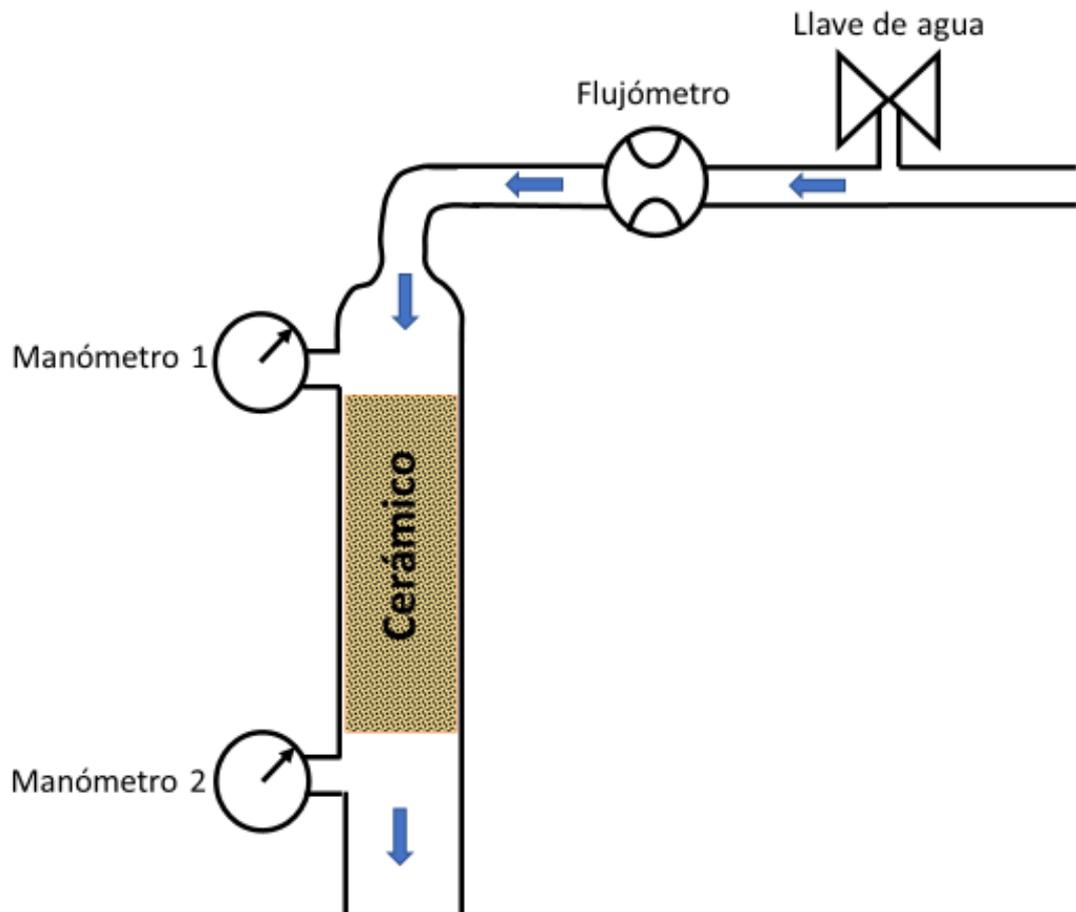


Figura 3.6 Circuito hidráulico con del cerámico optimizado, para medir la caída de presión.

3.7. Termoactivación de la bentonita

3.7.1. Purificación de la bentonita

La bentonita natural se pulverizó por medio de un molino rotatorio como se muestra en la figura 3.1, con 24 bolas de alúmina y un tiempo de 10 minutos.

Luego se mezcló 50 g de bentonita pulverizada con 2 L de agua destilada y se agitó como se muestra en la figura 3.2 a 1 500 rpm, por 30 minutos, para eliminar los aglomerados de partículas.

Se vertió la mezcla bentonita-agua en probetas de 2 L y se puso en un horno a 50 °C para que se produzca la sedimentación de impurezas en el fondo de las probetas. Lo que se desea concentrar es la montmorillonita, que es el componente principal de la bentonita cuyas partículas son menores de 2 μm de diámetro y densidad de 2000 kg/m³. Utilizando la ley de Stokes ecuación (2.4) podemos obtener la velocidad límite de las partículas en suspensión,

$$\frac{L}{t} = v = \frac{2(R)^2(\rho_{mont.} - \rho_{líq.})g}{9\eta} \quad (2.4)$$

$$R = 1 \mu\text{m}.$$

$$\rho_{líq.} = 988,02 \text{ kg/m}^3, \text{ a } T = 50 \text{ }^\circ\text{C}.$$

$$\rho_{mont.} = 2000 \text{ kg/m}^3.$$

$$g = 9,81 \text{ m/s}^2.$$

$$\eta = 5,47 \cdot 10^{-4} \text{ kg/(ms)}.$$

Reemplazando en la ecuación (2.4) y luego de $t = 22 \text{ horas}$ se retiran los primeros $L = 32 \text{ cm}$ que quedan en la parte superior de la probeta, que son partículas de bentonita purifica como se muestra en la figura 3.7.

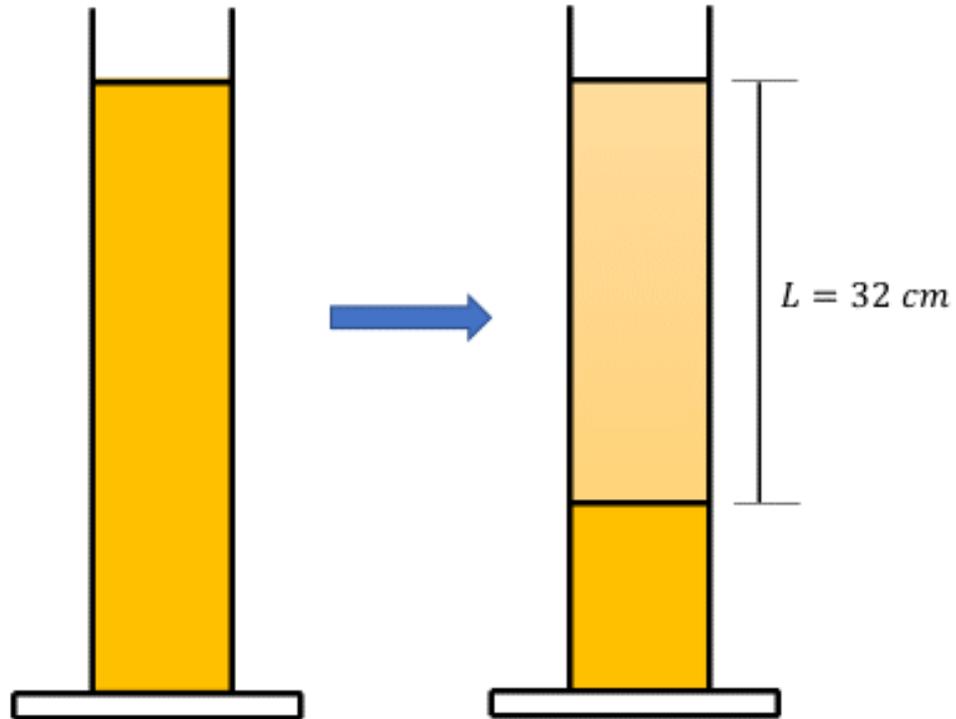


Figura 3.7 Bentonita con agua en una probeta en proceso de sedimentación.

Se extrajo la bentonita que quedó en suspensión y se la vertió en bandejas dentro de un horno a 50 °C para el secado que demoró 24 horas.

Se obtuvieron 5g de láminas finas de bentonita purificada como se muestra en la figura 3.8.



Figura 3.8 Bentonita de forma laminar recogida después del secado.

3.7.2. Disolución parcial en medio ácido de la bentonita purificada

La bentonita se activó en medio ácido para impregnarla sobre el cerámico optimizado y evaluar su capacidad de adsorción del colorante Azul de Metileno. Para la termoactivación se tomó 300 g de bentonita purificada y se mezcló con 1 L de ácido clorhídrico (HCl) 2 N en un frasco tapado y se introdujo en un baño maría a 90 °C durante 4 horas, todo esto se llevó a cabo en una campana extractora como se muestra en la figura 3.9.



Figura 3.9 Termoactivación de la bentonita en medio ácido controlado por baño maría.

La dispersión de bentonita activada se enjuagó varias veces en agua destilada hasta obtener pH 7. Finalmente, la bentonita activada seca se molió con mortero y tamizó para obtener partículas menores que 60 μm como se muestra en la figura 3.10.



Figura 3.10 (a) Bentonita activada seca de forma laminar. (b) Bentonita activada molida a 60 μm .

3.8. Recubrimiento de cerámicos optimizados con bentonita activada

Se tomó 2 g de bentonita activada y se dispersó en 400 ml de agua destilada. Los cerámicos optimizados según lo explicado en el capítulo 3.5 se sumergieron en la dispersión preparada y se dejó escurrir unos minutos y se colocaron en horno siguiendo el perfil de calentamiento mostrado en la figura 3.11. Este proceso se repitió por 3 veces para generar 3 capas de bentonita activada y así ser recubiertos sobre la superficie de los cerámicos optimizados.

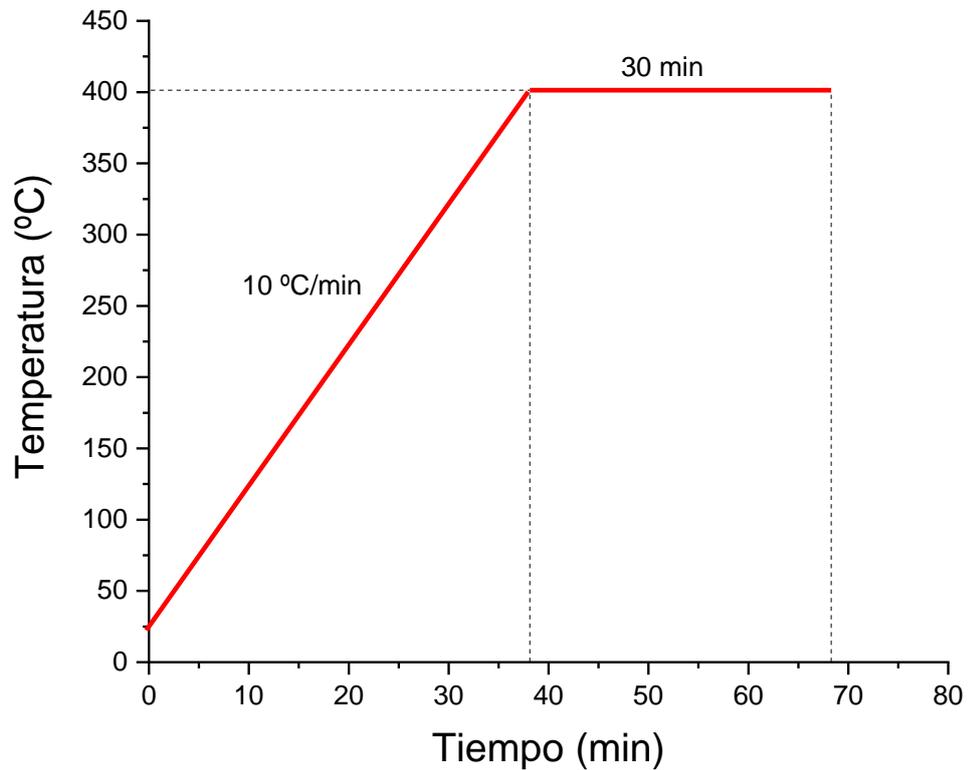


Figura 3.11 Perfil de calentamiento para el recubrimiento de bentonita activada sobre los cerámicos optimizados.

3.9. Adsorción de Azul de Metileno en el cerámico optimizado recubierto

Para realizar estas pruebas se armó un circuito cerrado para la circulación de una solución de Azul de Metileno, como se aprecia en la figura 3.12. El cerámico optimizado recubierto se colocó dentro de un tubo de vidrio en el camino de la solución. Con una bomba peristáltica se hizo circular la solución que fue medida con un flujómetro a través del circuito.

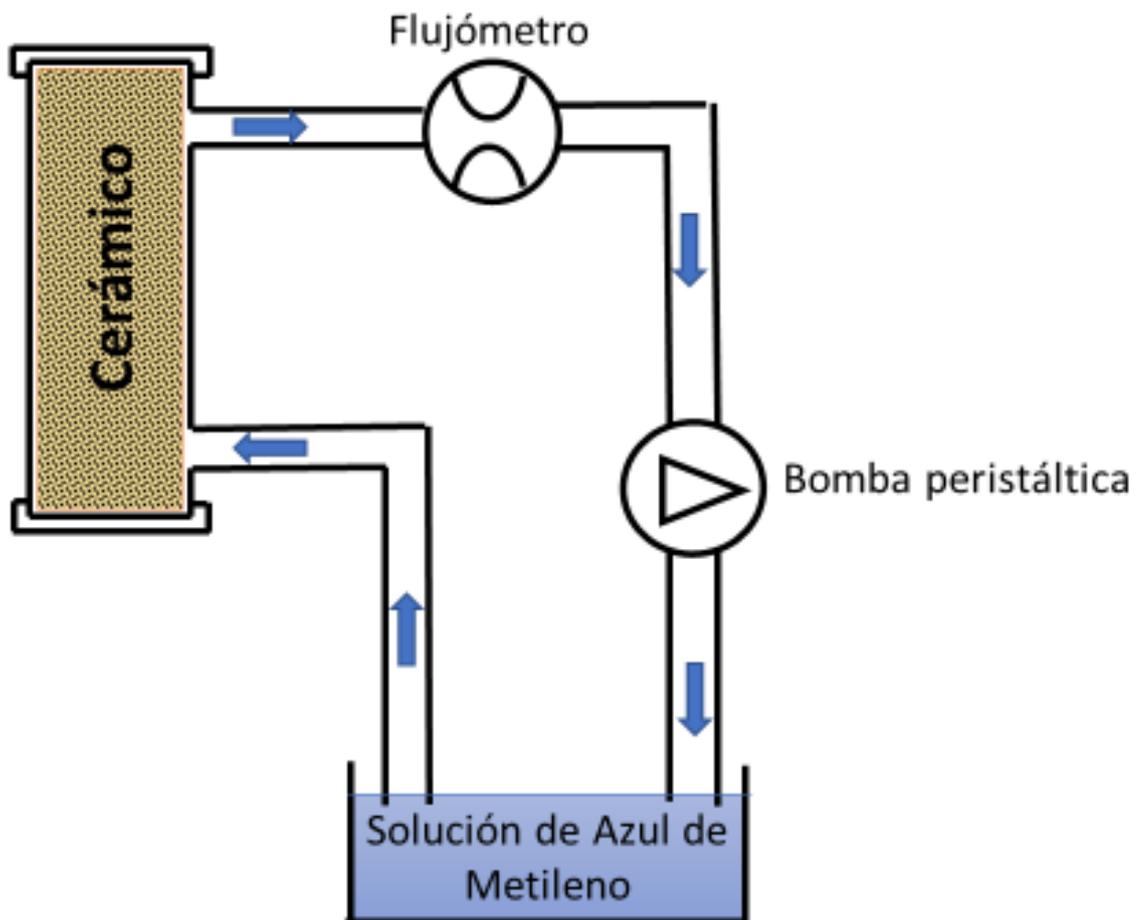


Figura 3.12 Circuito de circulación de la solución de Azul de Metileno a través del cerámico optimizado recubierto.

3.10. Diagrama de flujo

En esta sección se muestra el diagrama de flujo del proceso completo desde la combinación de los componentes (B/C/D) hasta el cerámico optimizado recubierto como se muestra en la figura 3.13.

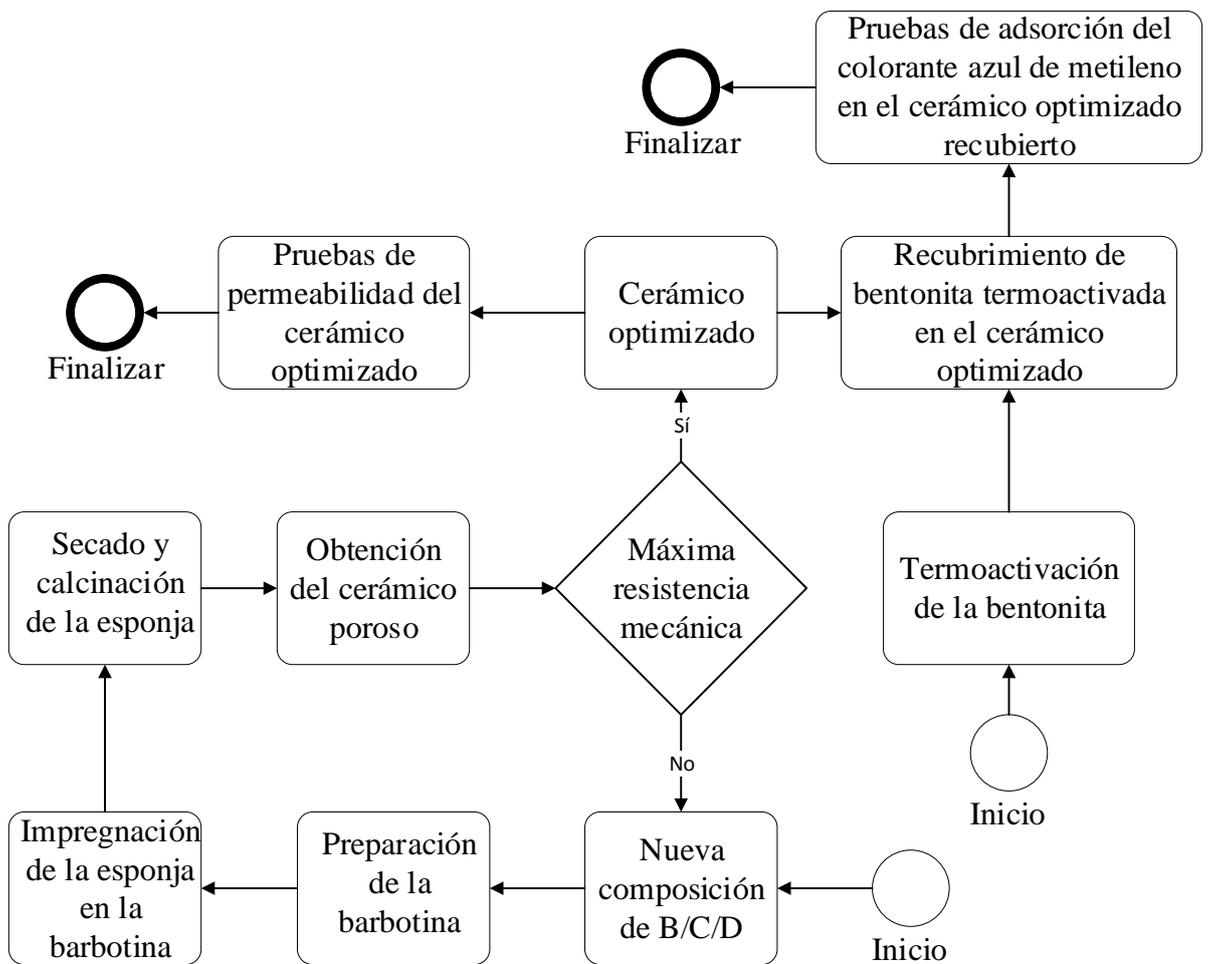


Figura 3.13 Diagrama de flujo de los procedimientos seguido para la obtención de los cerámicos optimizados y recubiertos.

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1. Análisis termogravimétrico de los materiales empleados

Las muestras se colocaron en crisoles de alúmina, en un flujo de 20 ml/min de N₂, en el rango de temperaturas de 20 °C a 900 °C.

4.1.1. Dolomita

Se graficó el análisis termogravimétrico de la dolomita, el cual a 800 °C tuvo una pérdida de masa del 40% aproximadamente y una absorción de energía como se muestra en la figura 4.1.

El gráfico muestra tres curvas en función de la temperatura (T) en °C, desde 100 hasta 900. El eje Y izquierdo representa la Masa (%), con una escala de 0 a 100. El eje Y derecho representa el DTG (u.a.), con una escala de -4,0 a 0,5. Una línea azul vertical indica un flujo de calor de 10 uV. La curva de masa (negra) muestra una pérdida de masa significativa entre 700 y 900 °C, llegando a aproximadamente 60% a 900 °C. La curva de DTG (roja) muestra un pico negativo (absorción de energía) en la misma región de temperatura, alcanzando un mínimo de aproximadamente -3,5 u.a. a 800 °C.

Figura 4.1 Análisis TG y DTA de la muestra de dolomita.

35

4.1.2. Caolinita

Se graficó el análisis termogravimétrico de la caolinita, el cual a 500 °C tuvo una pérdida de masa menos del 5% y una absorción de energía como se muestra en la figura 4.2. Además se observó una pequeña subida del mas del 100 % en su masa, se presume que los gases desestabilizaron la balanza.

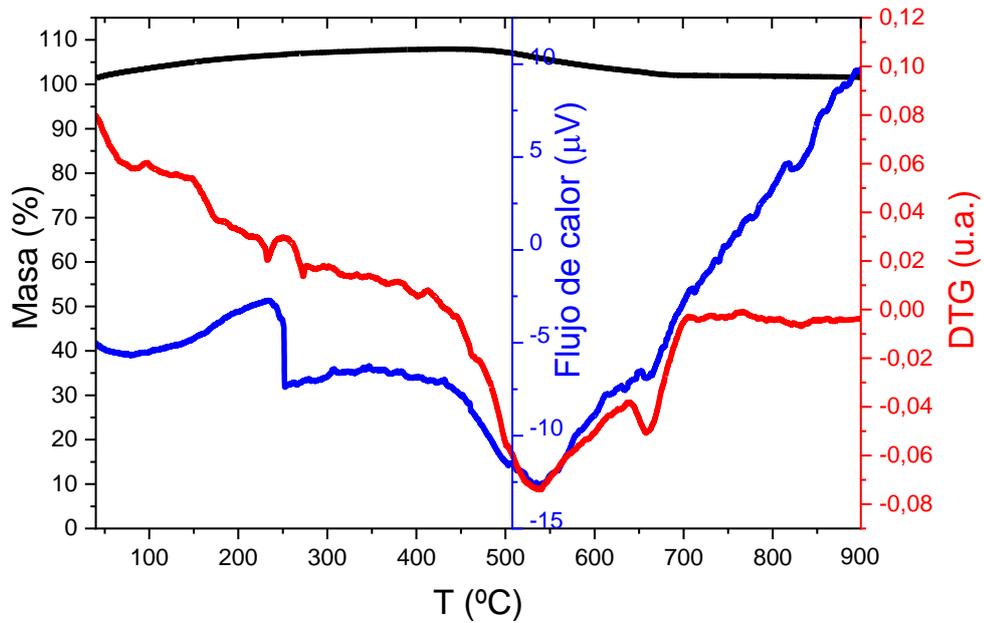


Figura 4.2 Análisis TG y DTA de la muestra de caolinita.

4.1.3. Bentonita

Se graficó el análisis termogravimétrico de la bentonita, el cual a 100 °C tuvo una pérdida de masa del 5% aproximadamente debido a la humedad y a 700 °C también tuvo una pérdida de masa de menos del 5% y una absorción de energía se muestra en la figura 4.3.

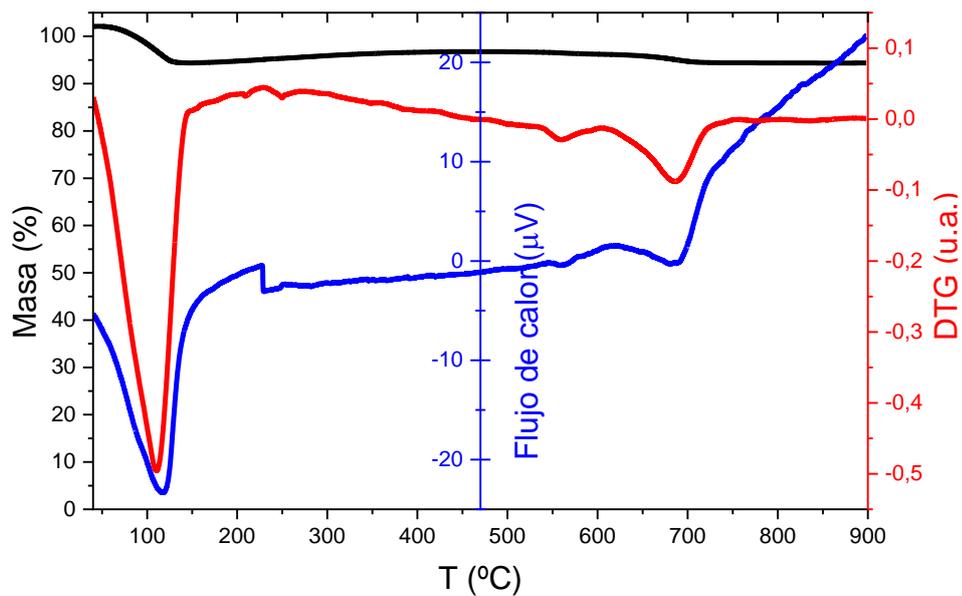


Figura 4.3 Análisis TG y DTA de la muestra de bentonita.

4.1.4. Cerámico optimizado

Se graficó el análisis termogravimétrico del cerámico optimizado, el cual no presenta cambio en su masa debido a que este material ha sido calcinado a 1170°C, como se muestra en la figura 4.4.

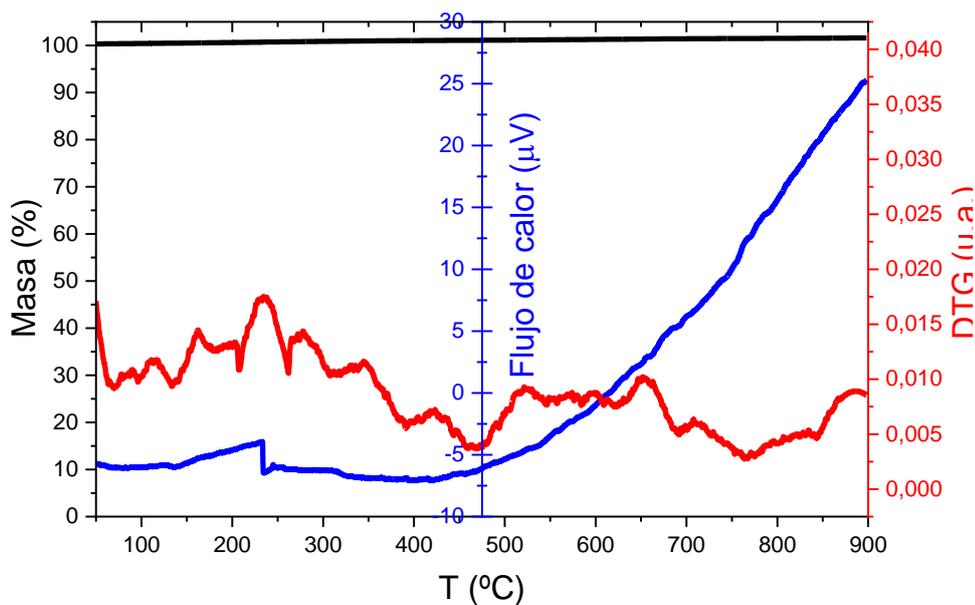


Figura 4.4 Análisis TG y DTA de la muestra del cerámico optimizado.

4.2. Esponja de poliuretano

Se utilizó un microscopio digital Dino-Lite y un software DinoCapture 2.0, para medir el tamaño de los poros de la esponja de poliuretano.

En la figura 4.5 se muestra el histograma del diámetro de los poros de la esponja considerando un área aproximada de 1 cm².

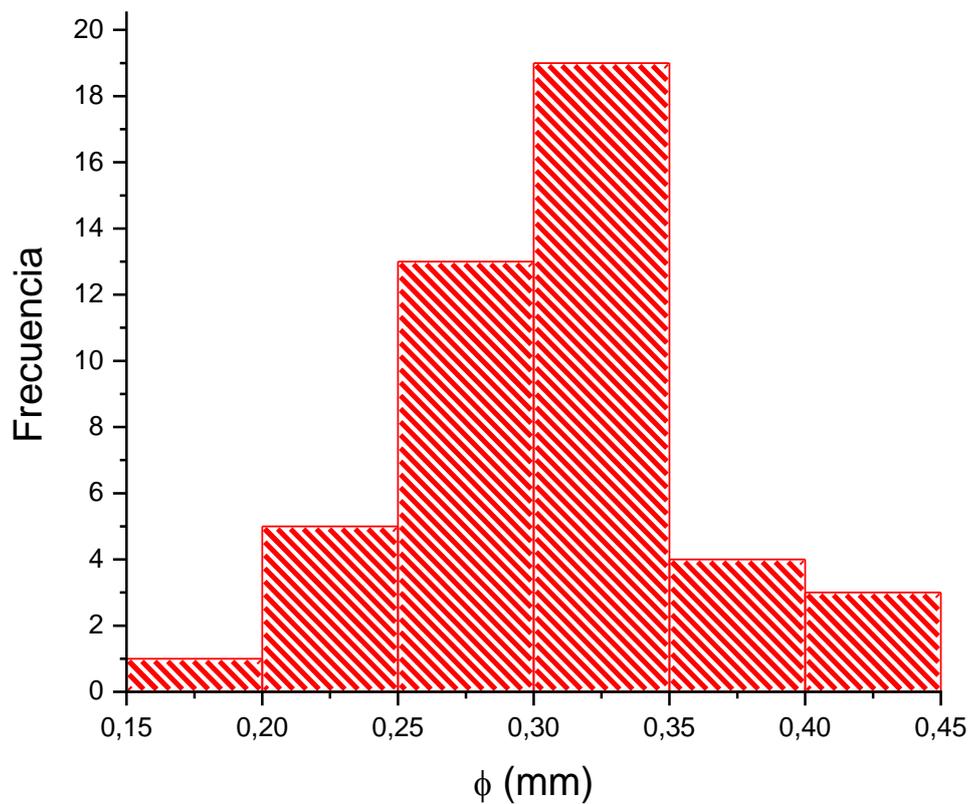


Figura 4.5 Histograma del tamaño de poros de la esponja de poliuretano.

Como se vio al inicio del procedimiento experimental se tamizó en seco la mezcla B/C/D con una malla de 150 μm y según el histograma el tamaño de los poros de la esponja son mayores que 150 μm , por lo tanto las partículas en la barbotina no tendrán dificultad de penetrar en los poros de la esponja.

4.3. Esfuerzo máximo de compresión

Se hizo la prueba de compresión de cerámicos porosos variando en 20% cada componente del mineral B/C/D como se muestra en la tabla 4.1 y la curva de esfuerzo vs compresión se muestra en la figura 4.6.

Tabla 4.1 Composición de cada cerámico poroso

muestra N.º	Composición (B/C/D) %	Diámetro (mm)	Altura (mm)	Esfuerzo de compresión máximo (kPa)
1	100/0/0	42,71	71,87	157,05
2	80/0/20	42,83	68,69	174,91
3	80/20/0	44,67	84,03	114,85
4	60/0/40	45,19	84,88	155,25
5	60/20/20	46,28	79,85	121,86
6	60/40/0	46,28	81,77	173,58
7	40/0/60	49,55	79,5	94,9
8	40/20/40	42,7	65,76	747,2
9	40/40/20	50,18	94	108,71
10	40/60/0	48,7	89,97	129,38
11	20/0/80	55,65	92,8	33,79
12	20/20/60	49,48	94,5	144,06
13	20/40/40	45,32	56,3	421,54
14	20/60/20	49,73	65,71	100,39
15	20/80/0	50,14	28,75	198,53
16	0/0/100	47,92	83,88	92,6
17	0/20/80	51,01	65,47	79,27

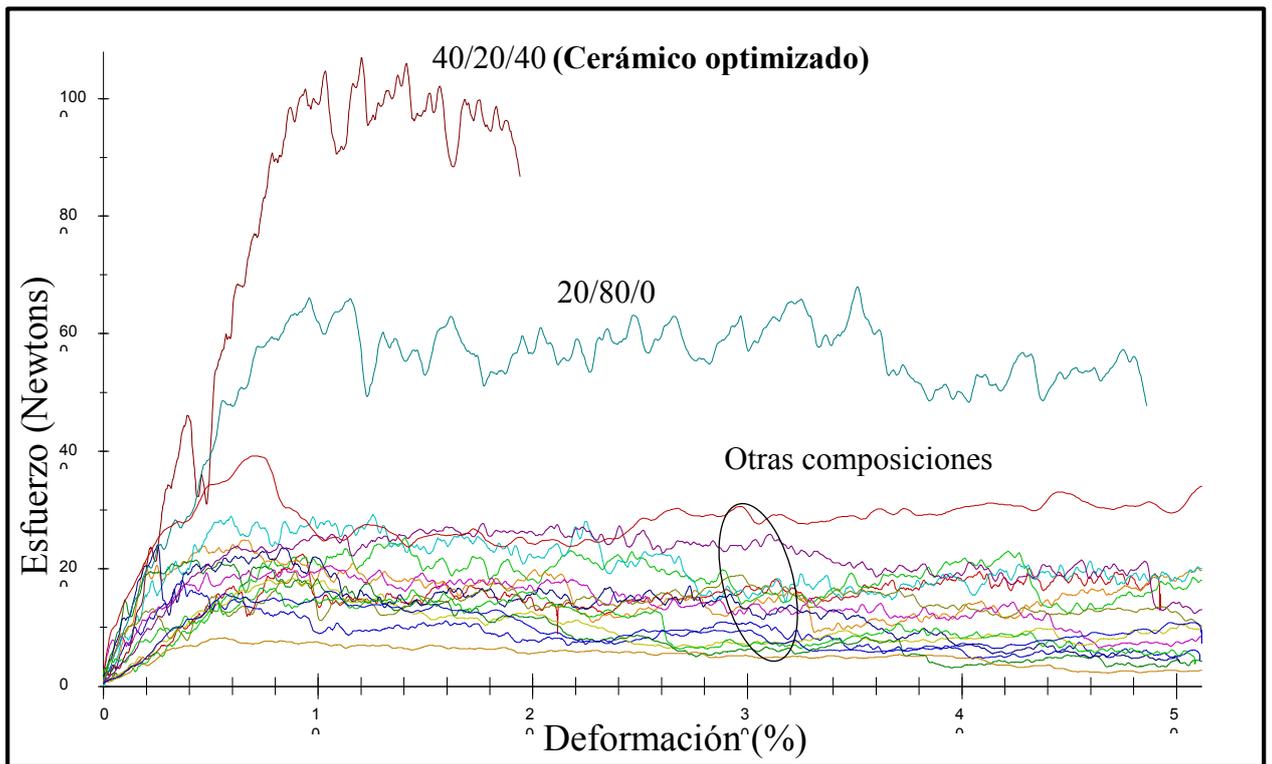


Figura 4.6 Curva esfuerzo-deformación para diferentes composiciones B/C/D.

El cerámico optimizado corresponde a la composición 40/20/40 ya que tiene el esfuerzo de compresión máximo.

4.4. Permeabilidad del cerámico optimizado

Se utilizó un microscopio digital Dino-Lite y un software DinoCapture 2.0, para medir el tamaño de los poros del cerámico optimizado.

Como se demostró en el capítulo 4.3 el cerámico optimizado corresponde a la composición (B/C/D) 40/20/40. En la figura 4.7 se muestra el histograma del diámetro de los poros del cerámico optimizado en un área aproximada de 1 cm².

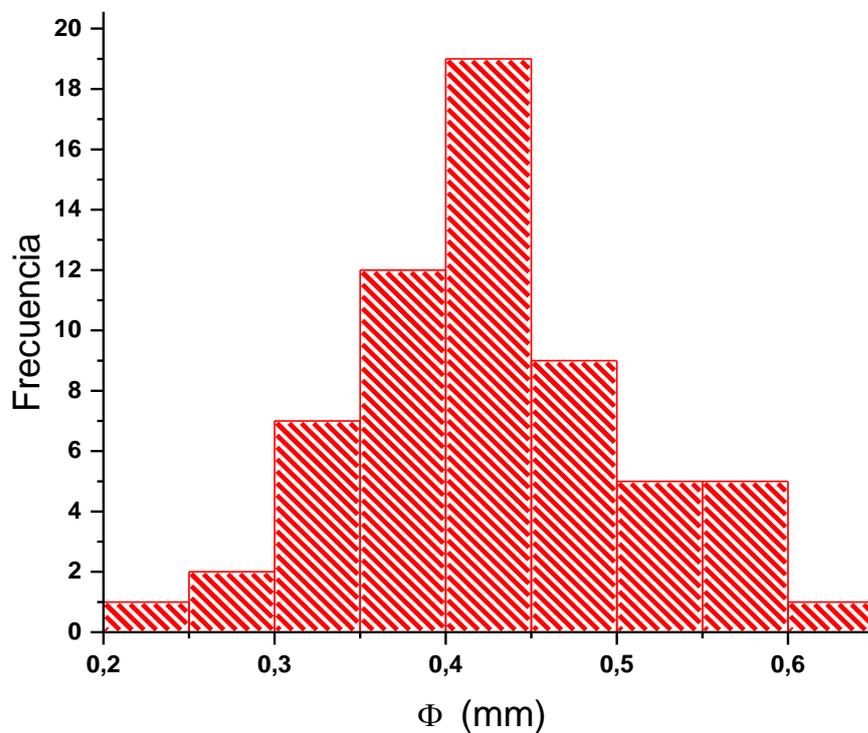


Figura 4.7 Histograma del tamaño de los poros del cerámico optimizado.

Se montó el sistema mostrado en la figura 3.6. Se hizo pasar un flujo de agua a través del cerámico optimizado de 4,8 cm de diámetro y 8,9 cm de longitud. Se midió el flujo y la caída de presión a través del cerámico optimizado y los resultados se muestra en la tabla 4.2.

Tabla 4.2 Caída de presión y el flujo a través del cerámico optimizado.

ΔP (kPa)	Q (m ³ /s)10 ⁻⁴
3,11	1,5
3,46	1,67
4,15	1,92
4,84	2,33
5,19	2,58
5,53	2,67
5,88	2,83
6,23	2,92

4.5. Difractograma de Rayos-X (DRX)

Se pulverizaron las muestras y se tomaron los difractogramas a un voltaje de 45 kV y 0,4 mA.

4.5.1. Dolomita

Se midió el patrón de difracción de la dolomita como se muestra en la figura 4.8.

Se muestra la presencia de calcita según el programa de identificación Match!.

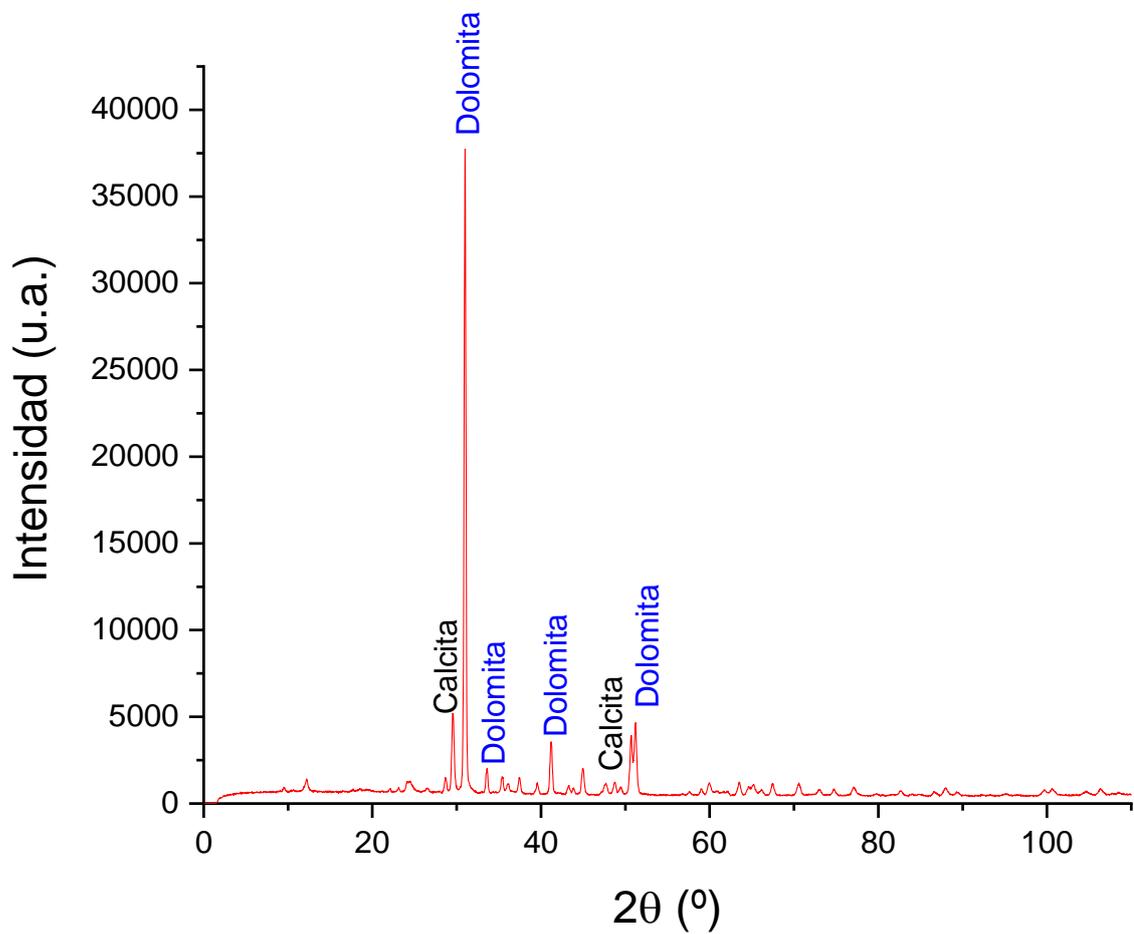


Figura 4.8 Patrón de difracción de rayos-X de la dolomita.

4.5.2. Caolinita

Se midió el patrón de difracción de la caolinita como se muestra en la figura 4.9.

Se muestra la presencia de cuarzo según el programa de identificación Match!.

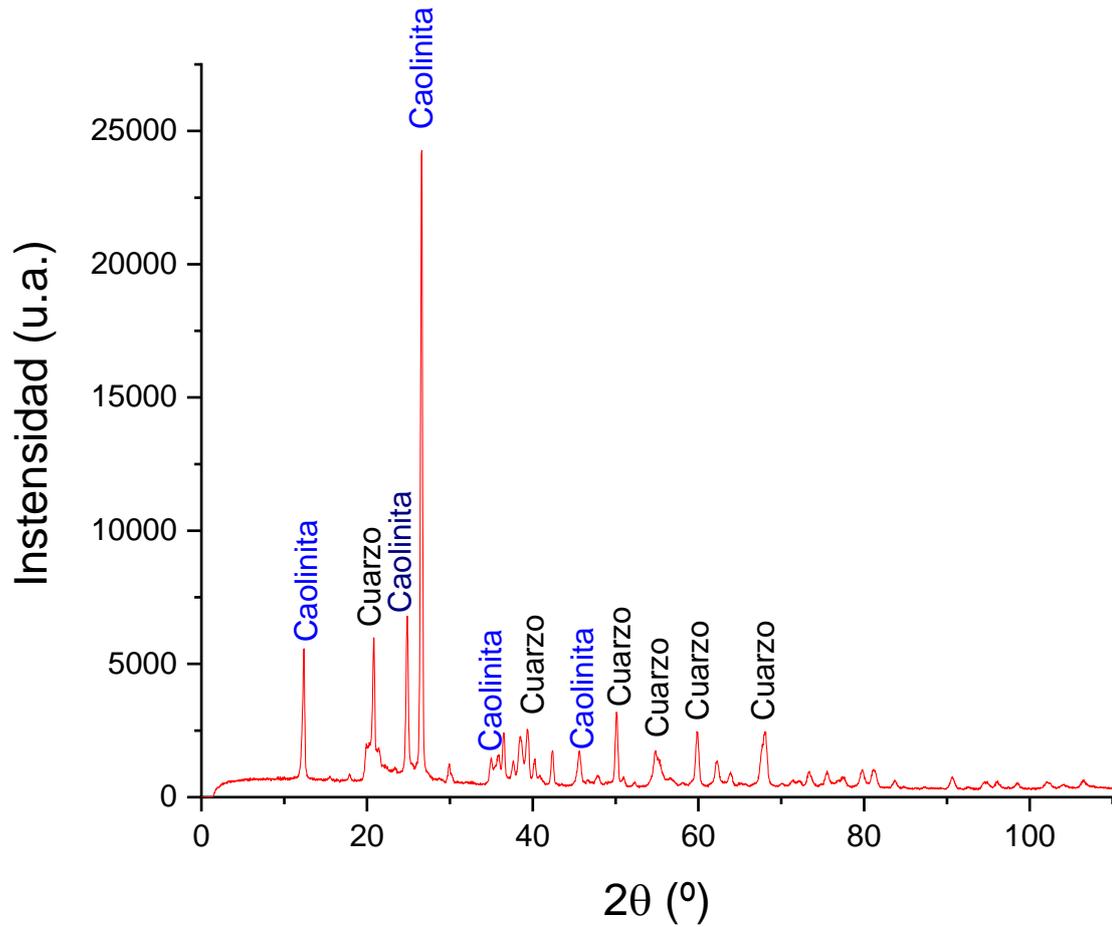


Figura 4.9 Patrón de difracción de rayos-X de la caolinita.

4.5.3. Bentonita, bentonita purificada y bentonita activada

Se midió el patrón de difracción de las tres muestras y se graficaron juntas para compararlas entre ellas como se muestra en la figura 4.10. Se muestra la presencia de cuarzo (Q), cristobalita (C), muscovita (M) y montmorillonita (Mont.) según el programa de identificación Match!.

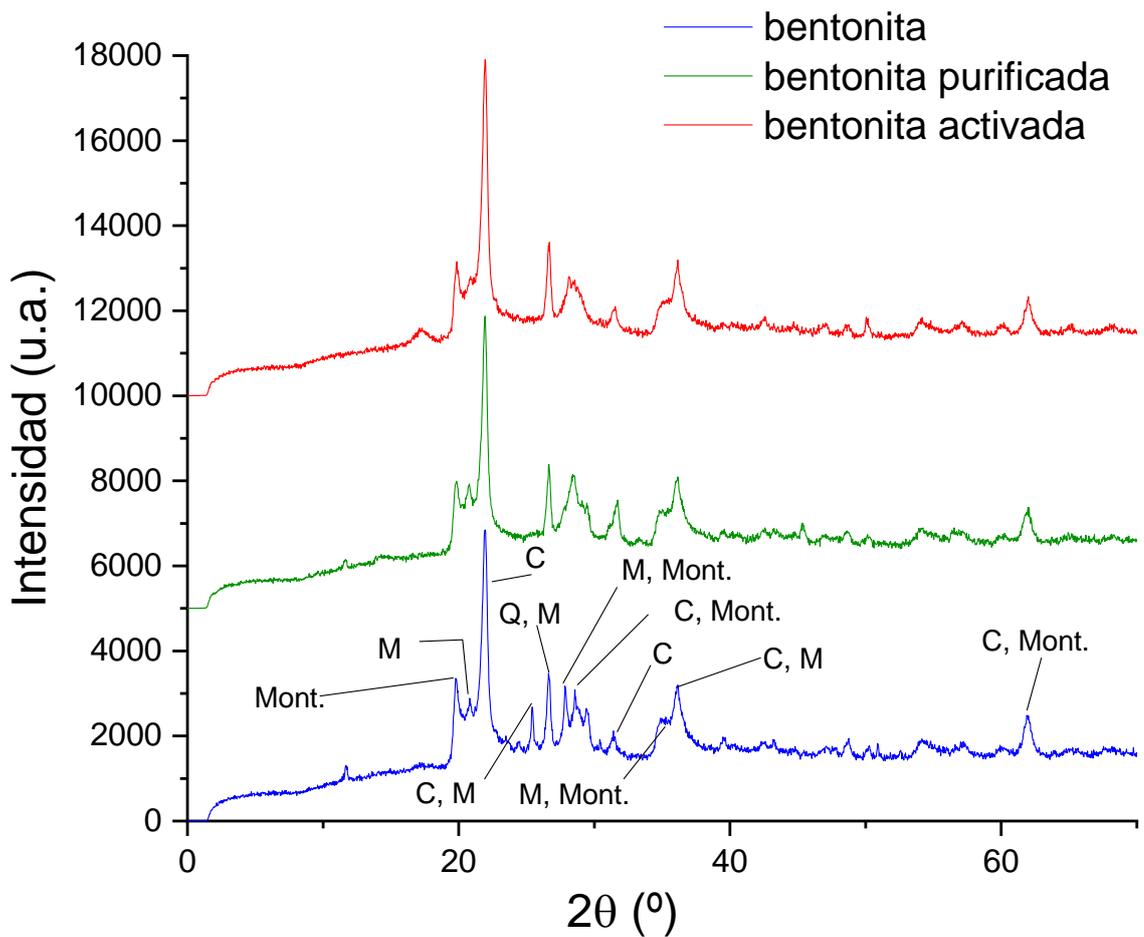


Figura 4.10 Patrón de difracción de rayos-X de la bentonita, bentonita purificada y bentonita activada.

4.6. Isoterma de adsorción de la bentonita activada

Se procedió según lo indicado en 3.7.2. Para la isoterma de adsorción primero se halló la curva de calibración del Azul de Metileno. Se prepararon diferentes concentraciones de Azul de Metileno (1 – 15) mg/L diluido en agua ultra pura. Se midieron las absorbancias en el espectrofotómetro y se obtuvieron las gráficas tal como se muestra en la figura 4.11.

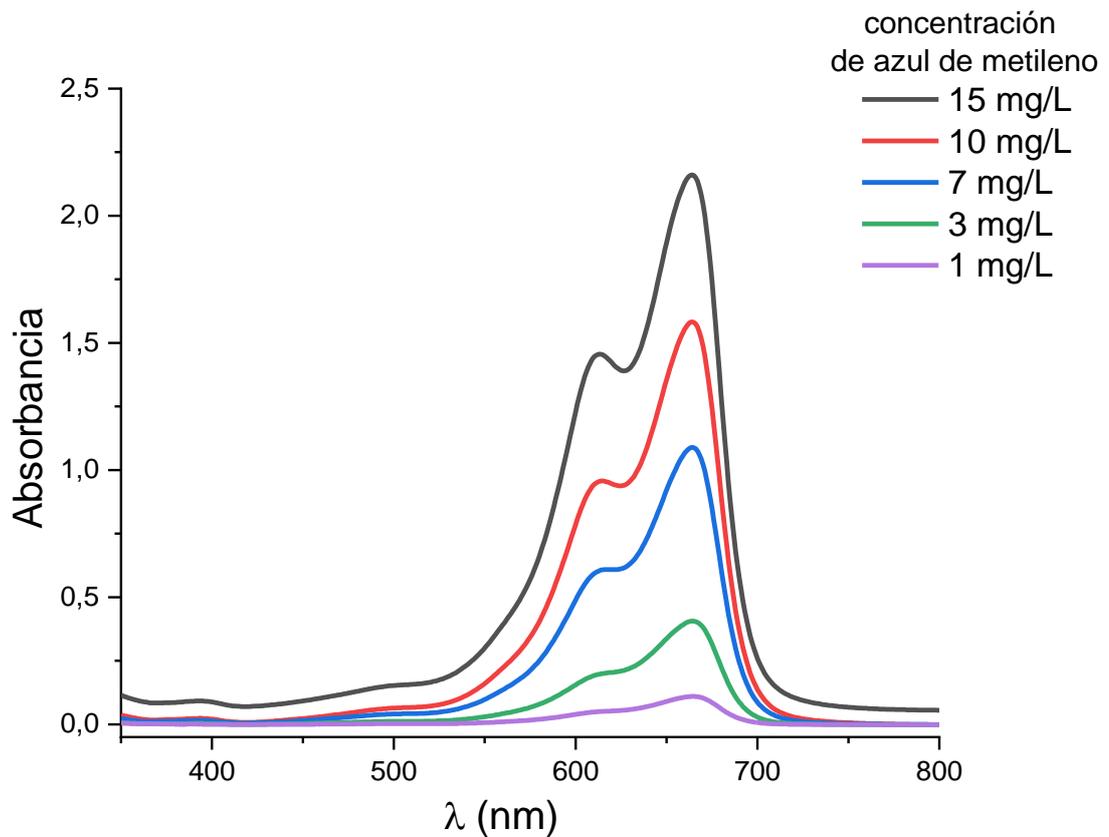


Figura 4.11 Espectro de absorción del Azul de Metileno de diferentes concentraciones para obtener la curva de calibración.

Se tomaron los picos de absorción para $\lambda = 664$ nm, luego se graficó la curva de calibración como se muestra en la figura 4.12.

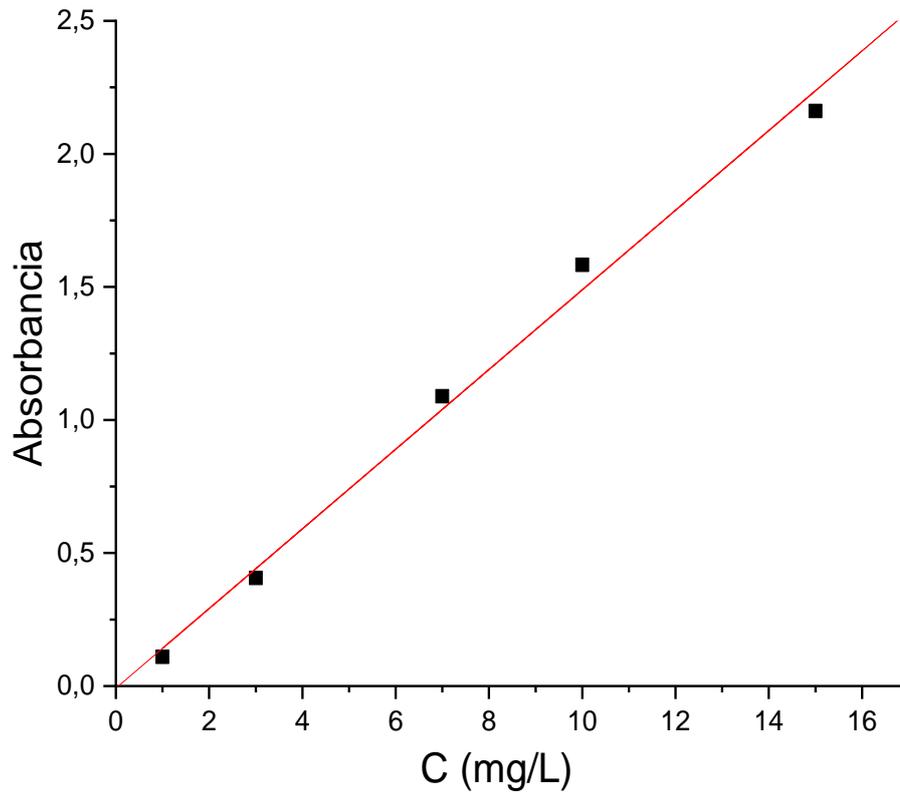


Figura 4.12 Grafica de la Absorbancia vs Concentración (mg/L).

Para obtener la ecuación de la recta de calibración se hizo el ajuste lineal según la ecuación 2.9, obteniéndose,

$$A = 0,1497C - 0,0081, \quad (4.1)$$

con una regresión $R^2 = 0,9931$.

Se dispersaron diferentes masas de bentonita activada en 50 ml de una solución de Azul de Metileno de 50 mg/L de concentración inicial C_0 . Se agitaron por 30 minutos como se muestra en la figura 4.13. Luego se dejó reposar por 10 minutos obteniéndose la concentración de equilibrio C_e . Se extrajeron 10 ml de cada muestra y se centrifugaron a 4 000 rpm durante 15 minutos, para separar los residuos sólidos. Se midieron las absorbancias en el espectrofotómetro y se

obtuvieron las gráficas tal como se muestra en la figura 4.14. En la tabla 4.3 se muestran los valores de absorbancia para cada masa de bentonita activada y para $\lambda = 664 \text{ nm}$.



Figura 4.13 Vasos que contienen diferentes masas de bentonita activada, dispersadas en solución de Azul de Metileno en plena agitación.

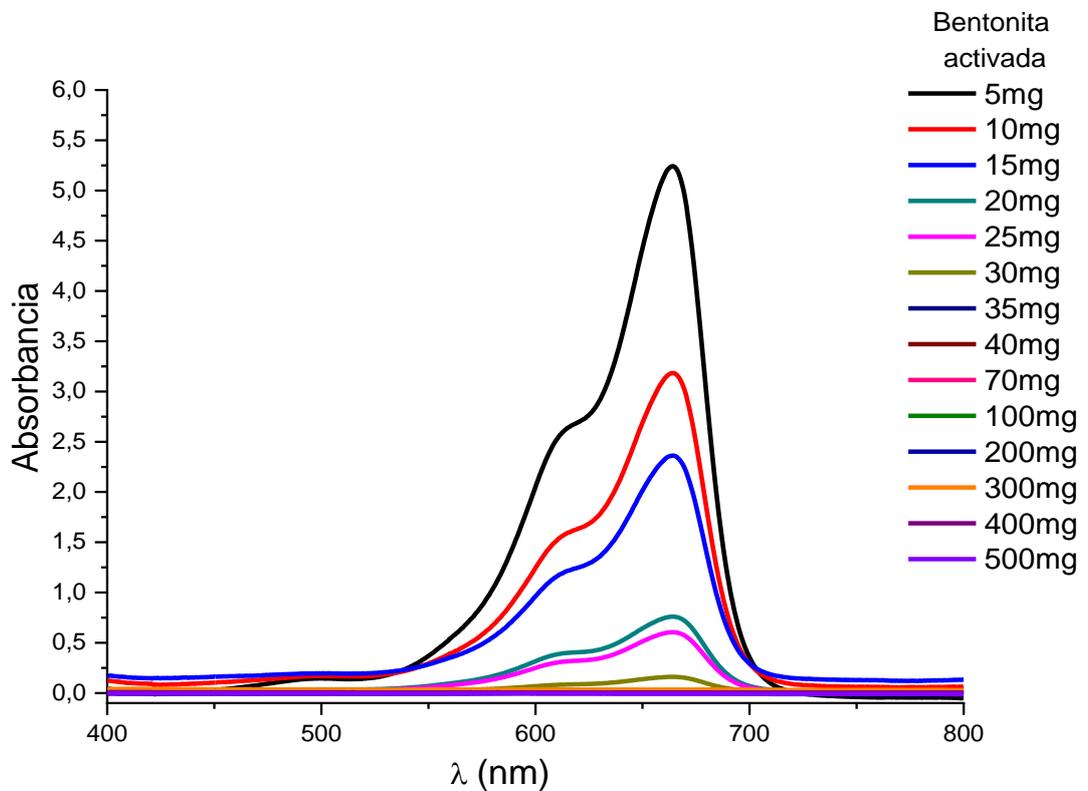


Figura 4.14 Espectro de absorción del Azul de Metileno para diferentes masas de bentonita activada. La máxima absorción se encuentra en $\lambda = 664 \text{ nm}$.

Tabla 4.3 Valores de absorción para $\lambda = 664$ nm.

Masa de bentonita activada (g)	Absorbancia
0,5	0,00908
0,4	0,00423
0,3	0,0335
0,2	0,00453
0,1	0,02375
0,07	0,02554
0,04	0,00071
0,035	0,01658
0,03	0,16044
0,025	0,60484
0,02	0,75983
0,015	2,3626
0,01	3,1835
0,005	5,2431

Para hallar las concentraciones de equilibrio C_e de las absorbancias de la tabla 4.3 se utilizó la ecuación (4.1). La adsorción específica q_e se calcula de la masa del colorante Azul de Metileno adsorbido (mg) por unidad de masa de bentonita activada (g).

$$q_e = (C_0 - C_e)V/m, \quad (4.2)$$

donde, V es el volumen de solución de Azul de Metileno (en mg/L) y m la masa de bentonita activada (en g). Con estas unidades, q_e se evalúa en unidades de mg/g como se muestra en la tabla 4.4.

Tabla 4.4 Concentración de equilibrio C_e (mg/L) y adsorción específica q_e (mg/g) para cada masa de bentonita activada (g).

Masa de bentonita activada (g)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)
0,5	0,01	5
0,4	0,08	6,24
0,3	0,28	8,29
0,2	0,08	12,48
0,1	0,21	24,89
0,07	0,22	35,55
0,04	0,05	62,44
0,035	0,16	71,19
0,03	1,13	81,46
0,025	4,09	91,81
0,02	5,13	112,18
0,015	15,84	113,88
0,01	21,32	143,4
0,005	35,08	149,22

4.7. Pruebas de colorante Azul de Metileno en los cerámicos optimizados recubiertos

Se dispuso de cuatro cerámicos optimizados cuyas dimensiones son como se muestra en la tabla 4.5.

Tabla 4.5 Características de los cerámicos.

Cerámico	Masa (g)	Diámetro (cm)	Altura (cm)
1	10,694	3,2	8,9
2	12,061	3,2	8,9
3	6,974	3,2	4,1
4	6,264	3,2	4,2

Se preparó 2 g de bentonita activada dispersa en 400 ml de agua destilada. Se sumergieron los cerámicos optimizados y se llevaron a un tratamiento térmico, como se muestra en la figura 3.11, tres veces hasta que toda la bentonita purificada y activada quedara recubierta en los cerámicos porosos.

Estos cerámicos de diferentes longitudes se colocaron uno a continuación del otro dentro de un tubo, que a su vez está conectado al circuito, como se mostró en la figura 3.12. Luego se armó el circuito, y se hicieron dos pruebas. La primera prueba consistió en que los cerámicos estuvieron 65 minutos, expuestos a flujo constante de 1,8 L/min de una solución de 50 mg/L de concentración inicial. Se extrajeron 4 ml en diferentes intervalos de tiempo y se midieron sus espectros de absorbancia como se muestra en la figura 4.15.

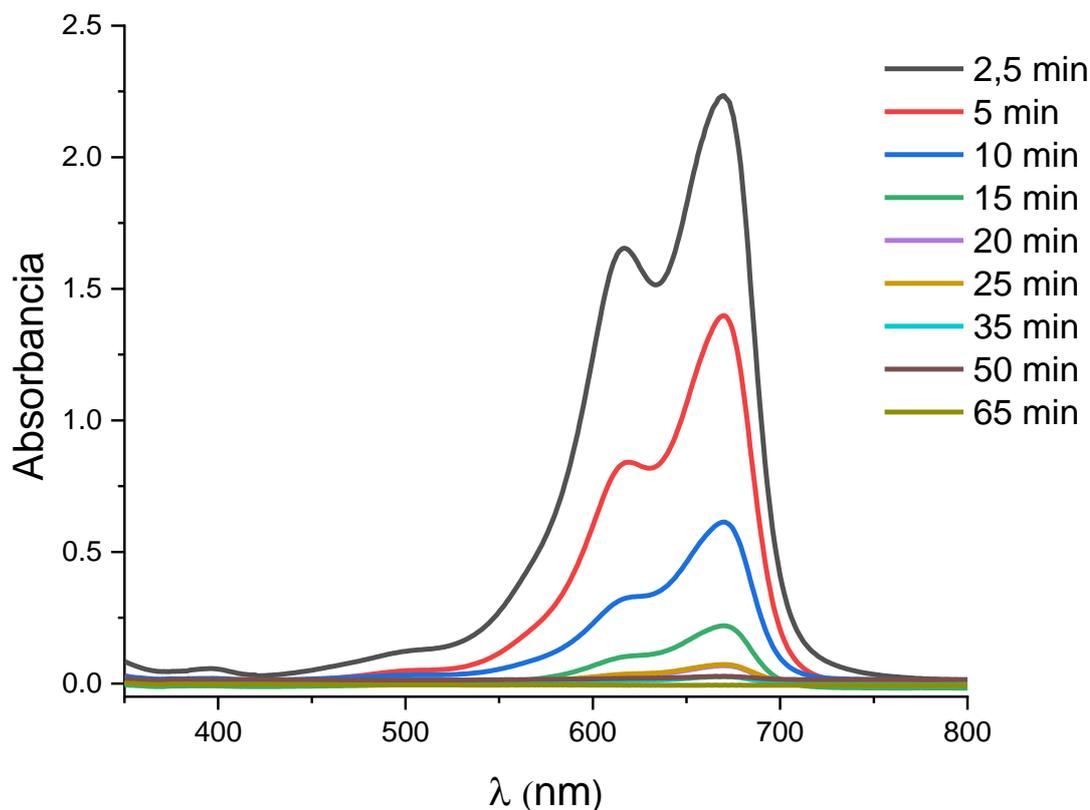


Figura 4.15 Espectro de absorción para diferentes tiempos de circulación de la solución de Azul de Metileno sobre el cerámico optimizado recubierto para la primera prueba.

En la segunda prueba, se repitió el procedimiento anterior con la concentración inicial de 50 mg/L con los mismos cerámicos, parcialmente recubiertos con el colorante retenido de la primera prueba. Se extrajeron 4 ml en diferentes intervalos de tiempo y se midieron sus espectros de absorbancia como se muestra en la figura 4.16.

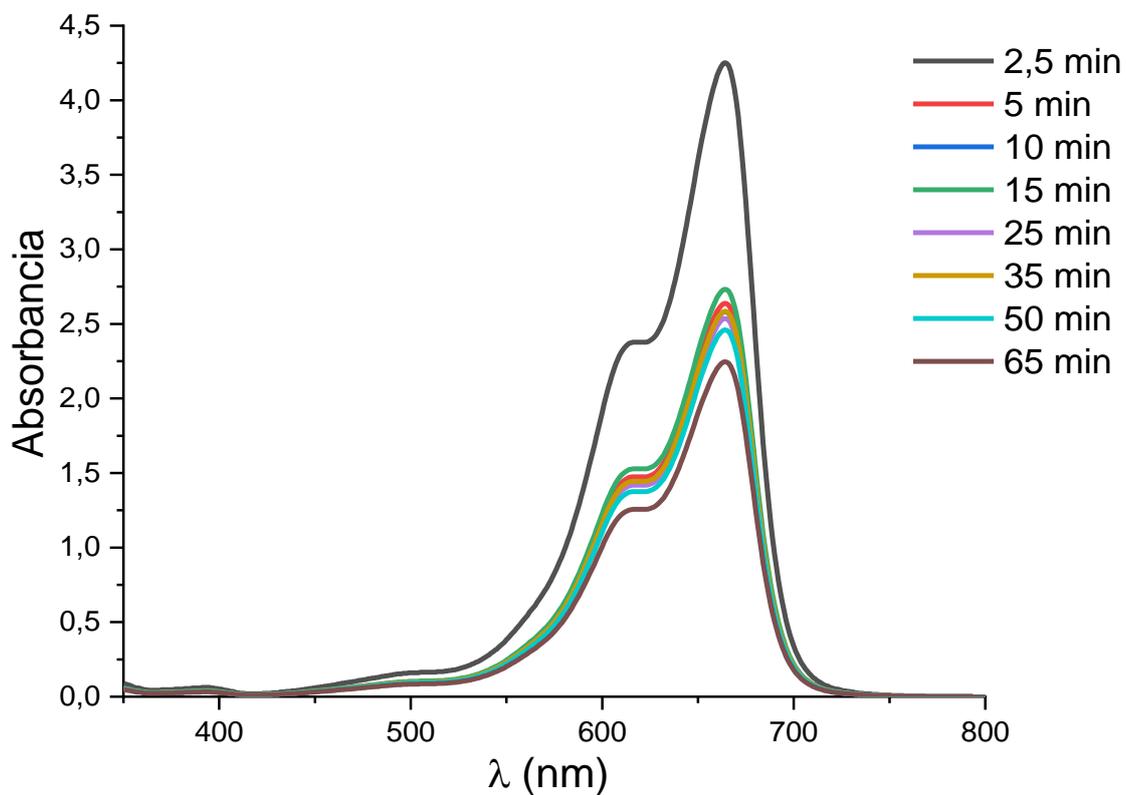


Figura 4.16 Espectro de absorción para diferentes tiempos de circulación de la solución de Azul de Metileno sobre el cerámico optimizado recubierto para la segunda prueba.

Se obtuvieron las absorbancias de las figuras 4.15 y 4.16 para $\lambda = 664 \text{ nm}$ y luego se calculó la concentración final C_f con la ayuda de la ecuación de calibración 4.1. Los resultados se muestran en la tabla 4.6.

Tabla 4.6 Concentración final C_f para cada prueba de adsorción durante un tiempo de exposición.

Tiempo (min)	C_f (mg/L)	
	1ra prueba	2da prueba
0	50	50
2,5	14,64663	28,45491
5	9,06146	17,67468
10	3,99733	17,30194
15	1,45959	18,30728
20	0,48838	17
25	0,5177	17,00067
35	0,22378	17,31864
50	0,23113	16,48764
65	0,09619	15,05945

5. DISCUSIÓN

5.1. Resistencia a la compresión

Como se mencionó en los antecedentes, en un trabajo de investigación realizado en el 2008 [1], se fabricó un cerámico poroso por el método de la esponja polimérica a base de bentonita con un esfuerzo de compresión máximo de 84,7 kPa. En este trabajo usando los tres componentes con una proporción de 40/20/40 se obtuvo un cerámico poroso con una resistencia a la compresión de 747,2 kPa como se muestra en la tabla 4.1. En la figura 5.1 se observa comparativamente los esfuerzos de compresión de todas las muestras ensayadas, resaltando la superioridad de la muestra 40/20/40.

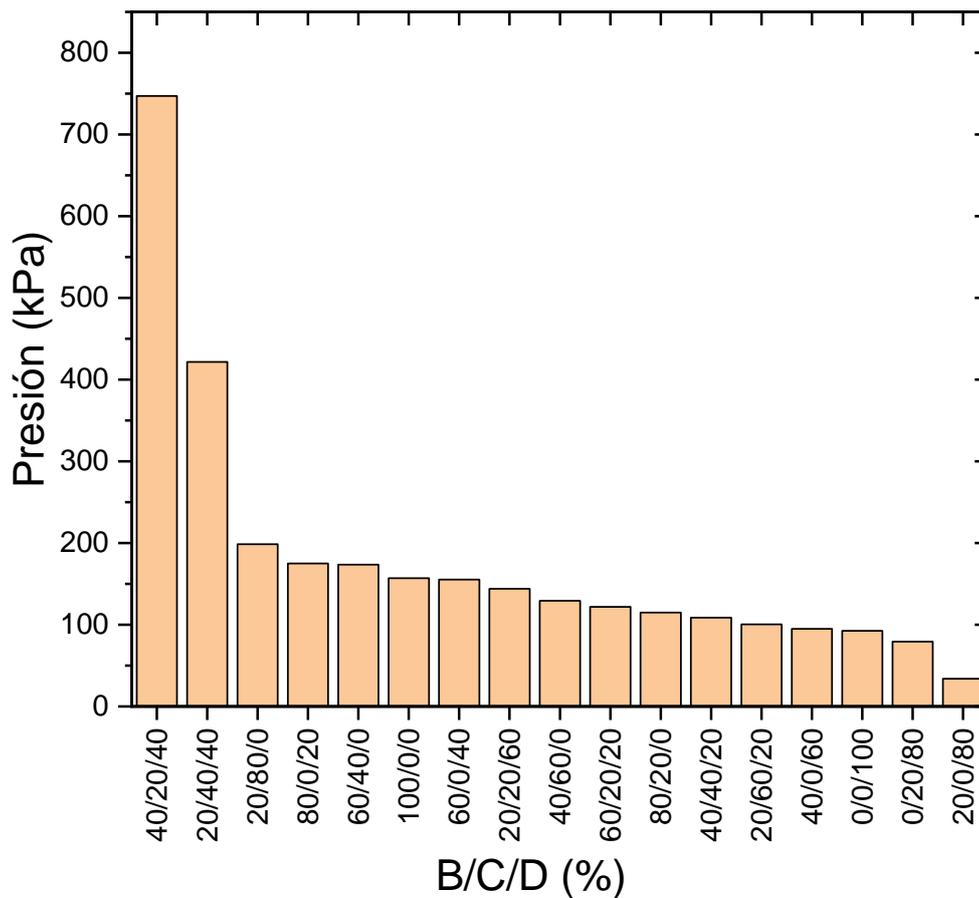


Figura 5.1 Esfuerzo de compresión máximo (kPa) vs composición (B/C/D) %.

Los análisis TGA y DTG de los componentes demuestran que hasta el rango de 900 °C, experimentan diferentes cambios. La dolomita, muestra una gran pérdida de masa a 800 °C, en un proceso endotérmico debido a la disociación del carbonato en CaO con la generación de CO₂. Es posible que este gas también contribuya a generar porosidad en la estructura sólida final del cerámico. La caolinita muestra alrededor de 530 °C, un proceso endotérmico, de poca pérdida de masa atribuido a la extracción del agua estructural formando la fase conocida como meta-caolín. La bentonita muestra un proceso endotérmico a 680 °C aproximadamente, asociado a la pérdida de hidroxilo de la estructura octaédrica. Se ha establecido que esto lleva a la fase amorfa meta-montmorillonita. La mezcla calcinada B/C/D no muestra pérdida de masa ni cambio de fase en el rango de temperatura mostrado, debido a que fue calcinado hasta 1 170 °C.

5.2. Permeabilidad del cerámico optimizado

Según la ley de Darcy ecuación (2.10),

$$Q = Ski = Sk \frac{(\Delta P)}{Lg\rho},$$

se puede despejar la cantidad Q/S que se denomina **descarga específica**. Los datos de Q y ΔP obtenidos en la tabla 4.2 permiten calcular los valores de i y $\frac{Q}{S}$,

$$i = \frac{(\Delta P)}{Lg\rho} \text{ y } \frac{Q}{S} = ki, \quad (5.1)$$

Considerando que $L = 0,0891 \text{ m}$; $g = 9,81 \text{ m/s}^2$; $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$ y $S = 17,94 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ y reemplazando estos valores en la ecuación (5.1) se obtiene la gráfica de descarga específica vs gradiente hidráulico que se muestra en la figura 5.2.

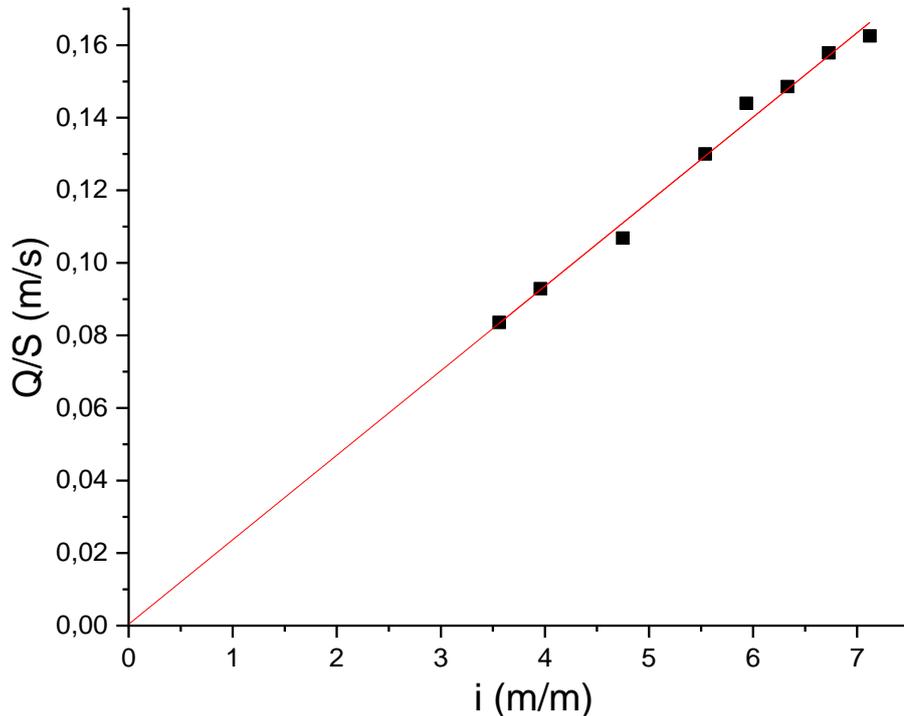


Figura 5.2 Descarga específica Q/S vs gradiente hidráulico i , para el cerámico poroso 40/20/40 (optimizado).

Observando la gráfica de la figura 5.2 se concluye que existe una relación lineal, en el rango mostrado, entre la descarga específica y el gradiente hidráulico. El coeficiente de permeabilidad k de este cerámico optimizado, se obtiene de la pendiente de la recta, encontrándose el valor de $k = 2,32 \text{ cm/s}$.

Reemplazando la aceleración de la gravedad, la densidad del agua, el coeficiente de permeabilidad y la viscosidad del agua, 10^{-3} kg/ms a temperatura ambiente, en la ecuación (2.11), se obtiene un **coeficiente de permeabilidad intrínseco** K de $2,36 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$ equivalente a $2,39 \times 10^4$ Darcys para cerámicos porosos de un tamaño de poros promedio de $425 \text{ }\mu\text{m}$. Como se mencionó en los antecedentes, en un trabajo de investigación realizado en el 2005 [6], obtuvieron un coeficiente de permeabilidad intrínseco de 1 000 Darcys para cerámicos porosos de un tamaño de poros promedio de $260 \text{ }\mu\text{m}$. Aunque no se conoce la constante adimensional relacionada con la configuración del fluido en la ecuación (2.12), se pudo verificar en este trabajo que el coeficiente de permeabilidad intrínseco K , aumentó directamente proporcional con el tamaño de poros promedio con respecto al coeficiente de permeabilidad intrínseco obtenido en el trabajo ya mencionado en los antecedentes [6].

5.3. Componentes según el patrón de difracción de rayos-X.

5.3.1. Dolomita

Con la ayuda del software Match! se pudo identificar la composición de la dolomita tal como se muestra en la tabla 5.1.

Tabla 5.1 Componentes en la dolomita

Componente	Composición (%)
Dolomita	90,7
Calcita	9,3

5.3.2. Caolinita

Con ayuda del software Match! se tiene la siguiente composición de la caolinita tal como se muestra en la tabla 5.2.

Tabla 5.2 Composición de la caolinita

Componente	Composición (%)
Cuarzo	60
Caolinita	40

5.3.3. Bentonita

Con ayuda del software Match! se tiene la siguiente composición de la bentonita obtenida en los diferentes procesos: natural, purificada y purificada y activada tal como se muestra en la tabla 5.3.

Tabla 5.3. Composición para la bentonita natural, bentonita purifica y bentonita purifica y activada.

Mineral	Composición de la bentonita (%)	Composición de la bentonita purificada (%)	Composición de la bentonita activada (%)
Montmorillonita (Mont.)	45,3	50,6	2,2
Cuarzo (Q)	9,9	11,2	19,9
Cristobalita (C)	31,5	27,6	59,8
Moscovita (M)	13,3	10,5	18,1

La densidad de la cristobalita es de $2,2 \text{ g/cm}^3$, de la muscovita es $2,8 \text{ g/cm}^3$, del cuarzo es $2,65 \text{ g/cm}^3$ y de la montmorillonita es 2 g/cm^3 . Se observó en la tabla 5.3 que en la purificación de la bentonita sube el porcentaje de masa de la montmorillonita debido a la suspensión de las partículas menos densas. Además se observó que el cambio porcentual de masa de la montmorillonita no es mucho, debido a que no hay demasiada variación entre las densidades de los componentes de la bentonita. Con esto se verifica que la decantación es un método eficiente para concentrar montmorillonita.

5.4. Adsorción de Azul de Metileno en bentonita activada y purificada

Con los datos obtenidos de la tabla 4.4, se graficó las adsorciones específicas en función de las concentraciones de equilibrio (Isoterma de adsorción), como se muestra en la Figura 5.3

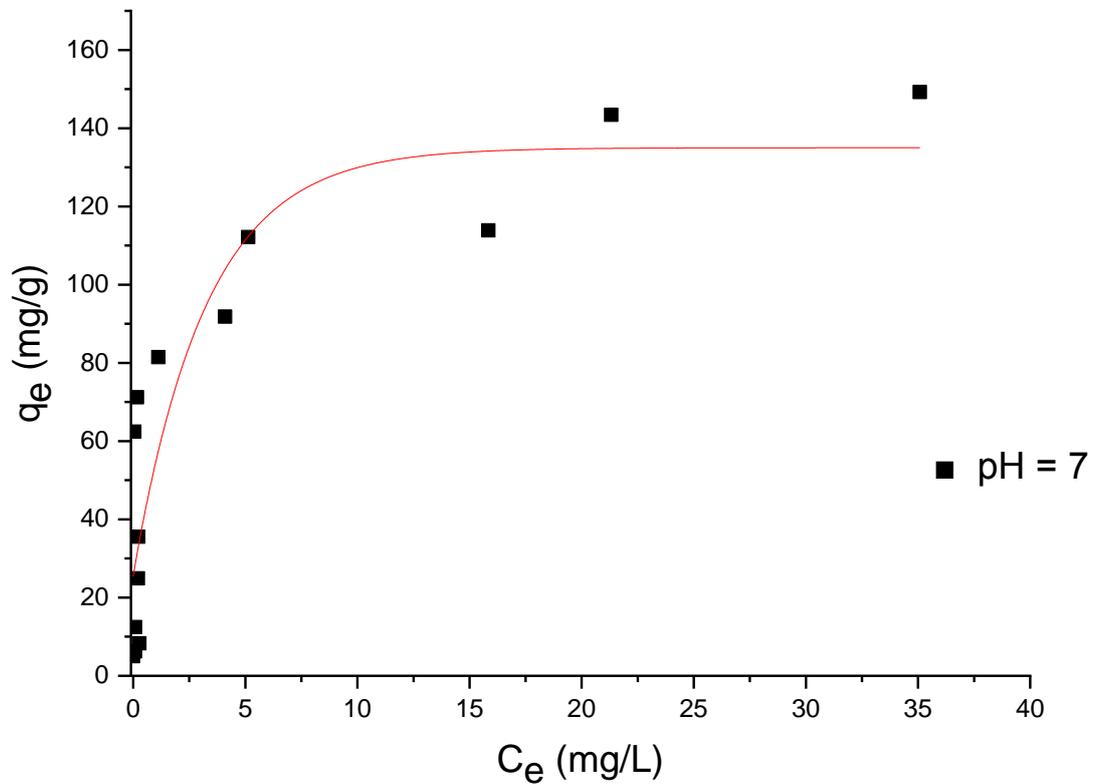


Figura 5.3 Isoterma de adsorción a temperatura ambiente de la bentonita activada en Azul de Metileno. La línea solo guía la tendencia.

Se ajustó al modelo de Langmuir que relaciona la adsorción específica q_e y la concentración de equilibrio C_e , dada por la siguiente ecuación,

$$q_e = \frac{C_e K_L q_m}{(1 + C_e K_L)} \quad (5.2)$$

Donde, q_m es la adsorción específica máxima y K_L es un indicador de la energía de interacción entre los sitios de adsorción y el colorante. La forma lineal de la ecuación de Langmuir es como se muestra en la ecuación,

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (5.3)$$

Para obtener las constantes características del modelo de Langmuir, se hace el gráfico de $\frac{C_e}{q_e}$ vs. C_e y por ajuste lineal se encuentran la pendiente y el intercepto.

Se realizó el ajuste lineal para el modelo de Langmuir y se obtuvo la recta como se muestra en la figura 5.4. Con un ajuste por regresión de $R^2 = 0,98435$ se obtuvo la siguiente ecuación,

$$\frac{C_e}{q_e} = 0,00331 + 0,00727 C_e \quad (5.4)$$

Comparando las ecuaciones (5.3) y (5.4) se obtuvieron los parámetros, $q_m = 137,5$ mg/g y $K_L = 0,50053$ L/mg.

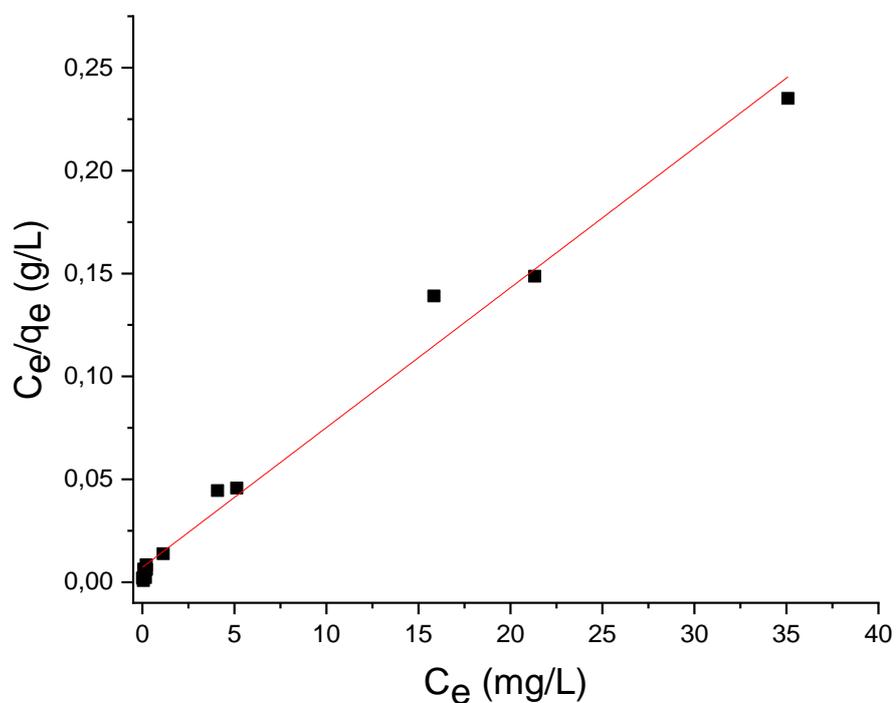


Figura 5.4 Ajuste linealizado de la isoterma obtenida según el modelo de Langmuir.

Como se mencionó en un trabajo de investigación realizado en el 2005 [3], con el mismo proceso de activación de la bentonita se obtuvo una adsorción específica máxima q_m para el Azul de Metileno de 75 mg/g sobre bentonita activada. En este trabajo se obtuvo una adsorción específica máxima de 137,5 mg/g para el azul de metileno sobre bentonita activada, mejorándola en un 100 %.

5.5. Pruebas de colorante Azul de Metileno en el cerámico optimizado y recubierto

Con los datos obtenidos de la tabla 4.6, se pudo graficar la cinética de adsorción del Azul de Metileno en el cerámico optimizado recubierto como se muestra en la figura 5.5.

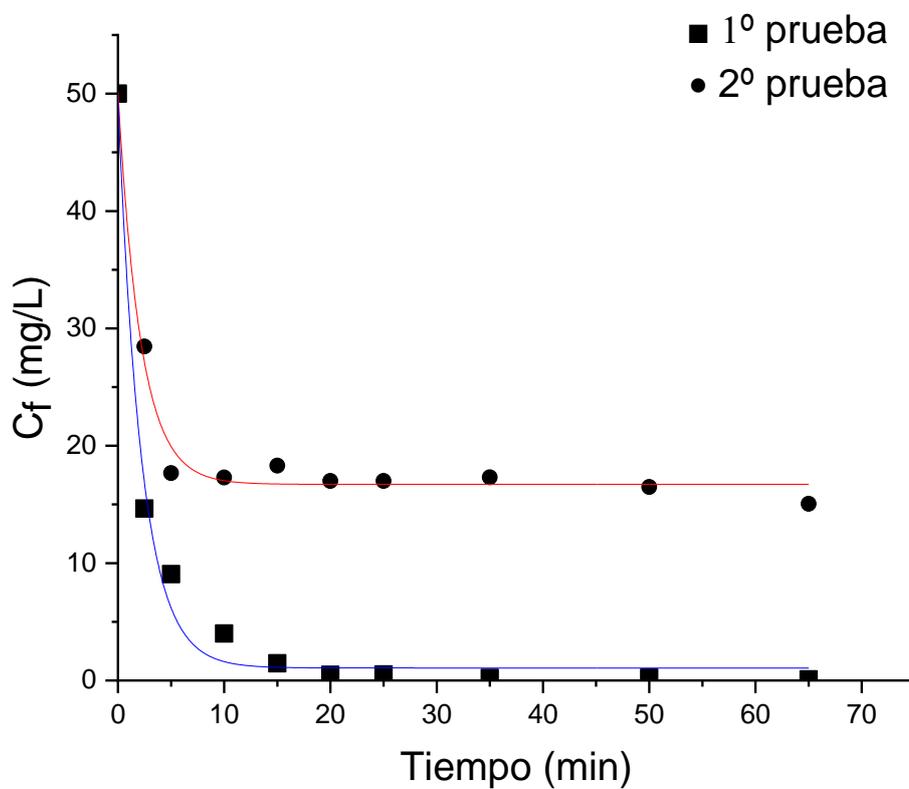


Figura 5.5 Grafica de tiempo (min) vs Concentración final C_f (mg/L).

Se pudo observar que para la primera prueba los cerámicos optimizados recubiertos adsorbieron casi todo el colorante de Azul de Metileno, en aproximadamente 20 minutos. Para la segunda prueba se pudo observar que, a más tiempo, hubiera llegado a una concentración cercana a 15 mg/L de Azul de

Metileno. Según lo calculado en 5.4 la bentonita activada tiene una adsorción específica máxima de 137,5 mg/g para el colorante Azul de Metileno. Los cerámicos optimizados fueron recubiertos con 2 gramos de bentonita activada, por lo que tiene una capacidad de adsorción máxima de 275 mg de colorante, pero retuvieron aproximadamente 85 mg de Azul de metileno. Esto se debe a que la bentonita activada recubierta en los cerámicos optimizados está expuesta al colorante por un solo lado, impidiendo que tenga la capacidad de adsorción máxima.

6. CONCLUSIONES

Se fabricaron cerámicos porosos mediante el método de la esponja polimérica, obteniendo un cerámico optimizado de composición (40/20/40) con una resistencia mecánica de 747,2 kPa.

El cerámico optimizado tiene un coeficiente de permeabilidad intrínseco de 23 900 Darcys y un tamaño de poros promedio de 425 μm .

Se pudo purificar la bentonita por el método de sedimentación de Stokes. En el análisis de difracción de rayos-X, se vio que la bentonita natural contenía un 45 % de montmorillonita mientras la bentonita purificada un 50%.

En el proceso de la adsorción de colorante Azul de Metileno en bentonita activada se obtuvo una adsorción específica máxima de 137,5 mg/L; con un ajuste de $R^2 = 0,9843$ siguiendo el modelo de Langmuir.

Se pudo recubrir el cerámico optimizado con bentonita activada hasta una temperatura de 400 °C para no dañar la estructura cristalina de la bentonita.

Se midió la capacidad de adsorción del cerámico optimizado recubierto y se obtuvo que para una concentración inicial de 50 mg/L, en la primera prueba adsorbió todo de colorante Azul de Metileno en los primeros 20 minutos. En la segunda prueba, en los primeros 5 minutos llegó a una concentración de 20 mg/L, y luego bajo lentamente hasta los 65 minutos.

7. LISTADO DE ACRÓNIMOS Y SÍMBOLOS

7.1. Acrónimos

Listado alfabético de los acrónimos utilizados en esta tesis.

g	:	Aceleración de la gravedad
q_e	:	Adsorción específica
q_m	:	Adsorción específica máxima
DTA	:	Análisis térmico diferencial
CMC-Na	:	Carboximetil celulosa de sodio
R^2	:	Coefficiente de determinación ajustado
C_e	:	Concentración de equilibrio
C_f	:	Concentración final
C_o	:	Concentración inicial
$\rho_{líq.}$:	Densidad del líquido
$\rho_{mont.}$:	Densidad de la montmorillonita
DRX	:	Difractograma de Rayos-X
Di	:	Dioctaédricas
E	:	Empuje
F_g	:	Fuerza de gravedad
F_r	:	Fuerza de rozamiento
K_L	:	Indicador de la energía de interacción
I_0	:	Intensidad de luz incidente
I_t	:	Intensidad de luz transmitida
B/C/D	:	Porcentaje de bentonita/caolinita/dolomita
DTG	:	Primera derivada termogravimétrica
rpm	:	Revoluciones por minutos
TG	:	Termogravimetría
T	:	Transmitancia
Tr	:	Trioctaédricas
u.a.	:	Unidades arbitrarias
$V_{sum.}$:	Volumen sumergido de la partícula

7.2. Símbolos

Listado alfabético de los símbolos utilizados en esta tesis.

A	:	Absorbancia
Å	:	Amstrong
θ	:	Ángulo
S	:	Área de sección transversal del cerámico poroso
ΔP	:	Caída de presión
Q	:	Caudal
cm	:	Centímetros
k	:	Coefficiente de permeabilidad
K	:	Coefficiente de permeabilidad intrínseco
C	:	Concentración de azul de metileno
d_{hkl}	:	Distancia interplanar
i	:	Gradiente hidráulico adimensional
$^{\circ}\text{C}$:	Grados Celsius
$^{\circ}$:	Grados sexagesimales
g	:	Gramos
g/cm^3	:	Gramo por centímetro cúbico
b	:	Intercepto con el eje de las absorbancias
kg/m^3	:	Kilogramo por metro cúbico
$\text{kg}/(\text{ms})$:	Kilogramo por metro segundo
kPa	:	Kilopascal
kV	:	Kilovoltios
L	:	Litros
λ	:	Longitud de onda
m	:	Metro
m^3/s	:	Metro cúbico por segundo
m/s^2	:	Metro por segundo al cuadrado
μm	:	Micrómetros
mA	:	Miliamperios

mg	:	Miligramos
mg/L	:	Miligramos por litro
ml	:	Mililitros
mm	:	Milímetros
min	:	Minutos
nm	:	Nanómetros
N	:	Normal
p	:	Pendiente de la recta de calibración
R	:	Radio de la partícula
v	:	Velocidad de la partícula
η	:	Viscosidad de la partícula

8. REFERENCIAS

- [1] J. A. Inga Montañez. “Fabricación de cerámicos porosos adsorbentes a base de arcilla para la retención de contaminantes en efluentes industriales”. Tesis de pre-grado. Universidad Nacional de Ingeniería. Lima. 2008.
- [2] W. Vasquez, H. Deza. “Eficiencia de filtros cerámicos porosos en la adsorción de metales pesados”. Tesis de Ingeniería de Materiales .Universidad Nacional de Trujillo. 2005.
- [3] E. G. Tuesta, R. Sun, A. Gutarra, “Modificación química de arcilla y su aplicación en la retención de colorantes”, Rev. Soc. Quim. Perú. Vol 71. N°1, 26-36 p. 2005.
- [4] M.R. Sun Kou, C. Volzone, K. Sapag, “Las arcillas y sus diferentes aplicaciones en adsorción”, CYTED. Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales. Vol 478. N° 10,165-192 p. 2004.
- [5] W.T. Tsai, C. W. Lai, and K. J. Hsien, “Effect of particle size of activated clay on the adsorption of paraquat from aqueous solution”, Journal of Colloid and Interface Science. Taiwan. Vol 263. N° 1, 29-34 p. 2003.
- [6] E. Sousa, C.B. Silveira, “LZSA glass ceramic foams prepared by replication process”, Advances in Applied Ceramic. Vol 104. N° 1, 22-29 p. 2005.
- [7] Xipeng Pu., Xuejian Liu, “Novel method to optimize the structure of reticulated porous ceramics”. Journal of the American Ceramic Society. Shanghai, China. Vol 89. N° 7, 1392-1394 p. 2004.
- [8] C. Klein\ C. S. Hurlbut Jr. “Manual de Mineralogía”. Editorial Reverté S.A. Cambridge. Vol 2. Cuarta edición. 1997.

- [9] D. M. Moore, R. C. Reynolds. "X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals", Oxford University Press. Ann Arbor. Segunda edición, 1997.
- [10] E. Besoain, "Mineralogía de arcillas de arcillas de suelos". Editorial tecnológica de Costa Rica. Instituto Americano de cooperación para la agricultura, San Jose. "IICA/ Serie de libros y materiales educativos; N° 60" ,1985.
- [11] A. I. Avgustinik, "Cerámica", Editorial Reverté S. A. Leningrado. Segunda edición, 1983.
- [12] L. M. Thompson, F. R. Thoe, "Los suelos y su fertilidad". McGraw-Hill Book Company, New York. Cuarta edición, 1988.
- [13] Pinnavaia, T.J. "Intercalated clay catalysts". Science. Vol 220. N° 4595, 365 -371 p. 1983.
- [14] D. R. Dinger. "Reología para ceramistas". Anness Books. Londres. Primera edición, 2010.
- [15] M. Vivas, M.R. Sun Kou, A. Gutarra, A. y E.T. Gabriel. "Eliminación de colorantes tipo azoico de efluentes textiles mediante adsorción y fotocatalisis". Actas de la Reunión de la Sociedad Española de Catálisis SECAT, Málaga-España, 2003.
- [16] D. E. Sands "Introduction to crystallography". Editorial Reverté S.A. New York. Segunda edición, 1993.
- [17] D. C. Harris "Análisis químico cuantitativo". Editorial Reverté S.A. California. Tercera edición, 2007

[18] W. F. Pickering “Modern Analytical Chemistry”. McGraw-Hill Book Company. Ann Arbor. Primera edición, 1980

[19] M. Villon Béjar “Drenaje”. Editorial tecnológica de Costa Rica. Cartago. Primera edición, 2006.