

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE CIENCIAS

**ESCUELA PROFESIONAL DE
INGENIERÍA FÍSICA**



**“FABRICACIÓN DE CERÁMICOS POROSOS
ADSORBENTES A BASE DE ARCILLA PARA LA
RETENCIÓN DE CONTAMINANTES EN EFLUENTES
INDUSTRIALES”**

TESIS PARA OBTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:

INGENIERO FÍSICO

PRESENTADO POR:

JOSE A. INGA MONTAÑEZ

Dr. ABEL GUTARRA ESPINOZA
Asesor

Lima - Perú
2008

Dedicado

A mis padres por su apoyo incondicional en mi formación profesional y por su confianza.

A mis hermanos por su comprensión y a mi tía Irene por los buenos momentos compartidos.

Agradecimiento

Mis mas profundo agradecimiento y reconocimiento al Dr. Abel Gutarra E., Director del Instituto de Investigación de la facultad de ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, por haberme orientado, dado sugerencias, todo su apoyo y paciencia durante el desarrollo del presente trabajo.

Mi agradecimiento muy especial a todo el grupo del laboratorio de Materiales Nanoestructurados de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, por las facilidades que me brindaron para la realizar la tesis en sus instalaciones.

Así mismo quisiera agradecer al Dr. Luyo de la facultad de ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería por su gentil colaboración por la toma de fotografías con el microscopio de transmisión de su laboratorio, de mis muestras utilizadas en el presente trabajo.

Mi agradecimiento a la Dra. Rosario Sun del Departamento de Química de la Pontificia Universidad Católica del Perú por absolver algunas consultas y sugerencias durante el desarrollo de la tesis.

También quiero agradecer a la Dra. Cristina Volzone directora del Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC), Argentina por la toma de análisis térmico (TG Y ATD) que se hicieron a la muestra de arcilla.

Mi agradecimiento al Concejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONCYTEC) y la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería por el apoyo económico para el desarrollo de esta tesis.

Mi agradecimiento a los señores Quinde y Farfán del taller de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería por el apoyo y elaboración de algunas piezas que se utilizaron en el desarrollo de la tesis

Resumen

Los volúmenes de efluentes industriales se han incrementado en los últimos años en el Perú, cuyos efectos negativos causan daños al medio ambiente. Esto me ha motivado a desarrollar materiales especiales, para ser empleados como adsorbentes de contaminantes orgánicos e inorgánicos.

Los materiales porosos se utilizan en muchas ramas de la ciencia y tecnología, por ejemplo se usan como soporte para catalizadores, en la separación de mezclas, en la purificación de fluidos entre otros. Su aplicación adecuada requiere de la caracterización de sus propiedades superficiales y estructurales, además del conocimiento del comportamiento fisicoquímico de los fluidos cuando se encuentran dentro de los poros.

En esta tesis se presentan resultados sobre la fabricación e filtros porosos a base de arcilla esmectita (montmorillonita), mediante el método de la Esponja Polimérica para la cual a la arcilla en polvo se le agrega agua junto con algunos aditivos, como el Carboximetil celulosa como aglomerante y Poliacrilato de Sodio como defloculante, para lograr una determinada viscosidad, luego la suspensión acuosa es impregnada en la esponja de poliuretano, para luego ser secado y llevado a tratamiento térmico en donde a 470°C son eliminados los aditivos y la esponja para luego ser sinterizados a 600°C, quedando como resultado un material poroso que adquiere la estructura de la esponja utilizada.

Con la ayuda del microscopio electrónico de barrido se pudo observar con más detalles la formación de poros de los filtros, que revela el nivel de coalescencia de la arcilla y el efecto que puede tener sobre la resistencia al flujo y el área específica.

Se calculo la porosidad abierta de los filtros porosos, a través de las medidas de su capacidad de absorción de agua (Caa) y densidad aparente (Dap) de los filtros observando que los filtros porosos presentan una porosidad promedio de 88,26%.

La arcilla en estado natural presenta poco poder adsorbente, pero cuando se activa con tratamiento ácido, aumenta considerablemente sus propiedades adsorptivas.

Los filtros porosos fueron activados bajo la acción de ácido clorhídrico a una concentración de 2N, para esto se diseñó un sistema de activación, en dicho sistema al filtro se le hizo pasar el ácido clorhídrico con flujo continuo y manteniendo este flujo a una temperatura de 90°C, el proceso de activación fue realizado durante 2 horas.

Para evaluar el efecto de adsorción de los filtros activados frente a diferentes colorantes se realizaron pruebas de adsorción con tres tipos de soluciones, la solución de colorante rojo 80, la solución de azul de metileno y un efluente textil real, observándose que el filtro poroso adsorbe los colorantes en diferentes tiempos y grados.

INDICE

LISTA DE FIGURAS	XI
LISTA DE TABLAS.....	XIV
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
1. Antecedentes	2
1.1. Antecedentes a nivel nacional	2
1.2. Antecedentes a nivel internacional.....	3
2. Objetivos	4
CAPÍTULO 2. FUNDAMENTO TEÓRICO.....	6
2.1. Arcillas	6
2.2. Clasificación de los minerales de Arcilla.....	9
2.2.1. Grupo de las Esmectitas	10
2.2.2. La Montmorillonita	13
2.3. Bentonita	17
2.3.1. Bentonita Sódica	17
2.3.2. Bentonita Cálcica	17
2.3.3. Aplicaciones industriales de la Bentonita	18
2.4. Purificación de Arcillas.....	20
2.4.1. Método de Sedimentación de Stokes.....	20
2.5. Modificaciones estructurales de la arcilla	22
2.5.1. Termoactivación.....	22
2.5.2. Pilarización.....	23
2.6. Materiales cerámicos porosos	24
2.7. Cerámicos porosos según su estructura.....	25

2.7.1. Esponjas Cerámicas o cerámicos reticulares	25
2.7.2. Espumas Cerámicas.....	25
2.8. Métodos de fabricación de materiales cerámicos porosos	26
2.9. Aplicaciones comunes de los cerámicos porosos.....	27
2.10. Comportamiento reológico.....	27
2.10.1. Deformación de un líquido.....	28
2.10.2. Deformación de un sólido	29
2.10.3. La Viscosidad.....	30
2.10.3.1. Variación de la viscosidad con la velocidad de deformación	31
2.10.3.2. Dependencia de la viscosidad con la velocidad de cizalla	32
2.10.3.3. Fluidos tixotrópicos.....	33
CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	35
3.1. Técnicas de Caracterización.....	35
3.1.1. Difracción de Rayos X	35
3.1.2. Espectrometría infrarroja.....	37
3.1.3. Análisis térmicos	39
3.1.3.1. La termogravimetría (TG)	40
3.1.3.2. El análisis térmico diferencial (ATD)	41
3.2. Procedimiento Experimental	44
3.2.1. Procedimiento para purificar arcilla	44
3.2.2. Método de la esponja polimérica.....	45
3.2.2.1. Selección de la esponja polimérica	46
3.2.2.2. Preparación de la suspensión cerámica	47
3.2.2.3. Aditivos	47
3.2.2.4. Impregnación de la esponja.....	50
3.2.2.5. Remoción del exceso de suspensión de la esponja.....	51
3.2.2.6. Secado	51

3.2.2.7. Quemado de la esponja polimérica	52
3.2.2.8. Sinterizado del cerámico	52
3.2.3. Sistema de activación	53
3.2.4. Proceso de activación	54
CAPÍTULO 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES	55
4.1. Difracción de Rayos X	55
4.2. Análisis Térmico	56
4.2.1. Análisis Termogravimetrico (ATG).....	57
4.2.2. Análisis Térmico Diferencial (ATD)	58
4.3. Espectroscopia Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR).....	59
4.4. Prueba de hinchamiento	61
4.5. Medida del pH de la arcilla	61
4.6. Humedad relativa	62
4.7. Capacidad de intercambio cationico.....	63
4.8. Defloculación de arcilla.....	64
4.9. Aglomeración de arcilla	65
4.10. FTIR de la arcilla activada	66
4.11. Resistencia mecánica.....	68
4.12. Adsorción de colorantes en los filtros porosos.....	69
4.13. Adsorción de colorantes a diferentes Temperaturas.....	70
4.14. Absorbancia de los colorantes.....	71

CAPÍTULO 5. DISCUSIONES	73
5.1. Purificación de la Arcilla.....	73
5.1.1. Comparación por DRX de la arcilla Natural y Purificada.....	74
5.2. Sistema agua + arcilla (barbotina).....	75
5.3. Comportamiento de la arcilla con los aditivos	76
5.3.1. Defloculación de arcilla.....	76
5.3.2. Aglomeración de arcilla	78
5.4. Elaboración de los cerámicos porosos de arcilla.....	78
5.4.1.1. Esponja de poliuretano	79
5.4.1.2. Preparación de la suspensión cerámica	80
5.4.1.3. Impregnación de la esponja.....	81
5.4.1.4. Secado de las esponjas impregnadas.....	81
5.4.1.5. Tratamiento térmico	82
5.4.1.6. Cerámicos porosos obtenidos.....	85
5.5. Microestructura de los filtros porosos.....	87
5.6. Distribución de poros	89
5.7. Capacidad de adsorción de agua (Caa), densidad aparente (Dap) y Porosidad	91
5.8. Activación de los cerámicos porosos	93
5.9. Análisis por FTIR.....	93
5.10. Empleo de los filtros activados para la adsorción de colorantes.....	94
5.11. Descripción de colorantes utilizados.....	95
5.11.1. Colorante Rojo 80	95
5.11.2. Azul de metileno	95
5.11.3. Efluente real	96
5.12. Absorbancia de los colorantes.....	96

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES.....	99
6.1. Conclusiones	99
6.2. Recomendaciones para trabajos futuros.....	101
ANEXOS.....	103
ANEXO I.....	103
ANEXO II	104
ANEXO III	105
ANEXO IV.....	106
ANEXO V.....	112
BIBLIOGRAFIA.....	114

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Estructuras básicas de los filosilicatos	8
Figura 2.2 Vista parcial de las dos hojas octaédricas	8
Figura 2.3 Formación de minerales arcillosos por sustitución isomorfica	12
Figura 2.4 Estructura de un cristal de montmorillonita	14
Figura 2.5 Proyección de la celda unidad de la montmorillonita	15
Figura 2.6 Esfera sumergida en un fluido	21
Figura 2.7 Estructura de la montmorillonita: a) natural; b) termoactivada	23
Figura 2.8 Proceso de Pilarización	24
Figura 2.9 Estructura de poros abiertos o interconectados	25
Figura 2.10 Estructura de poros cerrados o aislados	26
Figura 2.11 Flujo de líquido entre dos planos paralelos	29
Figura 2.12 Respuesta de un sólido elástico a un esfuerzo de cizalla	30
Figura 2.13 Curvas de flujo (a) y viscosidad (b) de un líquido newtoniano	32
Figura 2.14 a) Barbotina arcillosa en reposo, b) durante la aplicación de una perturbación y c) estructura de agregados de tipo castillo de naipes formada por el efecto de cizalla	33
Figura 2.15 Forma general de las curvas de flujo (a) y viscosidad (b) de fluidos tixotrópicos	34
Figura 3.1 Difracción de rayos X producida por un cristal	36
Figura 3.2 Termograma, masa en función de la temperatura o tiempo	40
Figura 3.3 Curva térmica diferencial	42
Figura 3.4 Purificación de la arcilla	45
Figura 3.5 Diagrama de flujo de proceso de la esponja polimérica	46
Figura 3.6 Preparación de la suspensión cerámica	49
Figura 3.7 Impregnación de la esponja	50
Figura 3.8 Secado de las esponjas	51
Figura 3.9 Etapas de la sinterización	53

Figura 3.10 Sistema de activación para los cerámicos porosos	54
Figura 4.1 Difracción de Rayos X de la arcilla	55
Figura 4.2 Curva termogravimétrica de la arcilla.....	58
Figura 4.3 Curva de análisis térmico diferencial de la arcilla	59
Figura 4.4 Espectro Infrarrojo de la muestra de Arcilla.....	60
Figura 4.5 Curva de defloculación de la arcilla.....	65
Figura 4.6 Comportamiento de la viscosidad de la arcilla al agregar el aglomerante.....	66
Figura 4.7 Espectro IR, en dos rangos distintos de las muestras analizadas en polvo....	67
Figura 4.8 Curvas de esfuerzo-deformación de los cerámicos porosos	68
Figura 4.9 Efectos en la retención de colorante (Rojo 80), cuando los filtros porosos son activados a diferentes concentraciones de HCl	70
Figura 4.10 Efecto en la temperatura final del cerámico poroso, para la retención de colorante (Rojo 80).....	71
Figura 4.11 Retención de dos colorantes y una muestra de efluente en los cerámicos porosos.....	72
Figura 5.1 Difractograma comparativo de la muestra de arcilla; Nat: arcilla natural, Pu: arcilla purificada.....	74
Figura 5.2 Partículas de arcilla sin hidratar.....	76
Figura 5.3 Partículas de arcilla hidratadas.....	76
Figura 5.4 Atracción entre bordes y caras de las partículas de arcilla	76
Figura 5.5 La arcilla presenta tixotropía	76
Figura 5.6 Doble capa Eléctrica en los bordes y caras de las partículas de arcilla	77
Figura 5.7 Proceso de defloculación de las partículas de arcilla.....	77
Figura 5.8 Fluctuación de cómo el aglomerante junta un conjunto de partículas de arcilla	78
Figura 5.9 Esponja blanca (tipo A) y su distribución de poros	79
Figura 5.10 Esponja violeta (tipo B) y su distribución de poros.....	80
Figura 5.11 Varias etapas en la eliminación del agua entre las partículas de arcilla en el proceso de secado	82

Figura 5.12 DRX de la arcilla a diferentes temperaturas	83
Figura 5.13 Análisis térmico de la arcilla.....	84
Figura 5.14 Tratamiento térmico para los cerámicos porosos.....	85
Figura 5.15 a) filtros de sección circular, b) filtros de sección rectangular	86
Figura 5.16 Filtros porosos de arcilla de forma cilíndrica de diversas dimensiones.....	86
Figura 5.17 Distribución y forma de poros en dos áreas distintas de la muestra de la esponja de poliuretano	88
Figura 5.18 Formación de poros en los filtros porosos	88
Figura 5.19 Filtro poroso con arcilla natural	89
Figura 5.20 Filtro poroso con arcilla purificada.....	89
Figura 5.21 Forma y distribución de poros de la esponja y del filtro del tipo A.....	90
Figura 5.22 Forma y distribución de poros de la esponja y del filtro del tipo B.....	91
Figura 5.23 Estructura del colorante Rojo 80.....	95
Figura 5.24 Estructura del azul de metileno	95
Figura 5.25 Estructura del colorante Rhodamine B	96
Figura 5.26 Adsorción del azul de metileno en los filtros porosos	97
Figura 5.27 Fotos de los cerámicos porosos	98
Figura II.1 Viscosímetro Fann.....	104
Figura II.2 Mezclador modelo 936.....	105
Figura III.1 Estructura de la celulosa	106
Figura III.2 Estructura del CMC	106

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1 Clasificación de los filosilicatos en relación con su mineralogía correspondiente	10
Tabla 2.2 Distribución teórica de la carga laminar en una esmectita.....	12
Tabla 2.3 Iones correspondientes a cada plano atómico	16
Tabla 4.1 Minerales y sus distancias interplanares	56
Tabla 4.2 Resumen las bandas de vibración de la arcilla.....	61
Tabla 4.3 Prueba de hinchamiento de la arcilla.....	61
Tabla 4.4 Valor de pH y de la temperatura de la arcilla.....	62
Tabla 4.5 Humedad relativa de la arcilla.....	62
Tabla 4.6 Valor de la CCC de la arcilla	63
Tabla 4.7 Valores de la viscosidad al agregar el defloculante	64
Tabla 4.8 Valores de la viscosidad al agregar el aglomerante	66
Tabla 4.9 Valores de esfuerzo al agregar defloculante	69
Tabla 5.1 Mezclas hechas para la preparación de la suspensión cerámica	80
Tabla 5.3 Valores de Caa, Dap y porosidad de los cerámicos porosos.....	92
Tabla 1.1 Especificaciones del Defloculante	103
Tabla V.1 Cantidad para el teñido.....	112

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

La industrialización es una necesidad para el desarrollo del país, sin embargo los efectos negativos colaterales de impacto ambiental, causados por los efluentes hídricos, sólidos y gaseosos, requieren ser monitoreados implementando las tecnologías más convenientes posibles de aplicar en nuestro medio, de tal manera que el tratamiento de efluentes no represente un costo sino por el contrario una inversión.

A lo largo de la costa, las mayores cargas de contaminación por desechos industriales son debido a la industria química, industria alimentaria y bebidas (en las que se encuentran las industrias pesqueras), la industria textil y otros como la industria minera y siderúrgica a través de sus relaves que son liberados en los ríos. A esto se suma una gran cantidad de pesticidas como residuos de uso en la agricultura.

Como ejemplo el agua coloreada proveniente de la industria textil no solo es indeseable desde el punto estético, sino que lo es ecológicamente, ya que las sustancias que le confieren coloración pueden tener un efecto inhibitorio sobre la fotosíntesis. Además en las corrientes naturales la degradación incompleta de las moléculas de colorante puede generar compuestos más tóxicos que los colorantes mismos y afectar así a los ecosistemas acuáticos.

Para tratar de solucionar estos problemas se realizaron diversos estudios y métodos para eliminar los contaminantes de los efluentes industriales, en particular se utilizaron arcillas por ser un material de relativa abundancia en nuestro medio y de bajo costo. A las arcillas se les puede dar un tratamiento termoácido logrando modificar su estructura para aumentar su capacidad de adsorción y retener contaminantes como colorantes textiles, metales pesados entre otros [1], [2]. Sin embargo, la dificultad de separar la arcilla en polvo del efluente, nos ha motivado a tratar de fabricar cerámicos porosos con

estructuras rígidas y con alta capacidad de adsorción, ya que los materiales porosos se utilizan en muchas ramas de la ciencia y la tecnología, por ejemplo se usan como soporte para catalizadores, en la separación de mezclas, en la purificación de fluidos entre otros [3]. Su aplicación adecuada requiere de la caracterización de sus propiedades superficiales y estructurales, además del conocimiento del comportamiento físicoquímico de los fluidos cuando se encuentran dentro de los poros.

1. Antecedentes

1.1. Antecedentes a nivel nacional

Sobre estudios de elaboración de cerámicos porosos, por el método de la esponja polimérica que sea han desarrollado en el Perú hay poca información, el único trabajo encontrado fue de W. Vásquez y H. Deza [4], los cuales fabricaron cerámicos porosos usando residuos urbanos (huesos de equino de donde sacaban la hidroxiapatita) e industriales (lodos residuales de la industria cervecera). Para la molienda y homogeneidad de la suspensión cerámica utilizaron un molino de atrición, el tratamiento térmico que se les dio a las esponjas impregnadas y secas se realizó en dos etapas, la primera a 500°C para la eliminación de la esponja y los aditivos orgánicos y la segunda a 1200°C para sinterizar el material cerámico (hidroxiapatita), obtuvieron así cerámicos porosos con una porosidad entre 48%-54%, realizando después la retención de metales pesados como el plomo, cadmio y cromo en el material poroso.

No se ha encontrado estudios que hallan utilizado arcillas para la fabricación de materiales porosos por el método de la esponja polimérica pero si se han desarrollado trabajos sobre arcillas activadas en polvo las cuales fueron utilizadas para retener contaminantes. A continuación se mencionaran algunos.

Erika G. Tuesta [5], aplicó tratamiento termoácido a una arcilla natural con un alto contenido de esmectita, la arcilla fue activada en solución ácida de HCl 2N a 90°C y fue probada como material adsorbente de colorantes del tipo azoico utilizado en la industria

textil. Los resultados que obtuvo muestran que la termoactivación ácida incrementa la capacidad de adsorción de las arcillas naturales, para el colorante rojo el incremento es de 15 veces y en el caso del colorante azul la arcilla natural tiene adsorción casi nula, sin embargo una vez activada puede retener aproximadamente 70mg de colorante por gramo de arcilla.

María Sun [6], realizó un estudio más amplio sobre la arcilla donde hizo modificaciones estructurales a la arcilla con la termoactivación y pilarización, aumentando así su capacidad de adsorción utilizando en general esmectitas y en particular montmorillonita. Las arcillas modificadas fueron utilizadas para la retención de cromo en aguas, retención de colorantes en aceites comestibles, retención de cis-penteno en tolueno en agua y retención de algunos gases como CO₂, O₂, N₂, CO y C₂H₂.

1.2. Antecedentes a nivel internacional

En otros países se viene trabajando en la elaboración de materiales porosos utilizando varios métodos para generar diversos tamaños de poros, y aplicándolos en la purificación de agua, como filtros para gases entre otras aplicaciones. No se encontró referencias de cerámicos porosos elaborados mediante el método de la esponja polimérica utilizando arcillas pero si utilizaron otros materiales cerámicos que a continuación se mencionan.

Susana Díaz G. [7], obtuvo materiales porosos de alúmina mediante el método de la esponja polimérica, en donde utilizó esponjas de poliuretano con una densidad de 75,5 kg/m³ con un tamaño de poro de 1mm., las variables que ella consideró para el análisis de resultados fueron la consistencia de la suspensión cerámica y el uso de diferentes aditivos. Los mejores resultados que obtuvo fueron al utilizar carboximetil celulosa de sodio y alginato de sodio como enlazantes y goma arábica y etilen glicol como plastificantes.

Las esponjas cerámicas de alúmina que obtuvo presentaron porosidad interconectada, porosidad cerrada con y sin formación de ventanas en las paredes de los poros y una porosidad de 59.01%.

E. Sousa [8], aplicó el proceso de réplica (esponja polimérica) utilizando cristales del sistema $\text{LiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (LZSA), en este estudio se utilizó dos esponjas de tamaño de poros diferentes, ambos con una densidad de poros comprendido en el rango de 55 ± 5 ppi (poros por pulgada) y para la preparación de la suspensión cerámica se utilizó como aditivos a la bentonita y silicato de sodio. Los parámetros que consideró fueron la composición de la mezcla y cantidad de la suspensión al momento de la impregnación, obteniendo cerámicos porosos con las mismas características de la esponja utilizada.

Además hizo un estudio a la esponja que utilizó, observando que la esponja de poliuretano cuando es sometida a altas temperaturas se quema (gasifica) entre 312°C y 393°C y en dicho proceso fueron identificados los gases CO_2 , CO y NH_3 como consecuencia de la combustión.

Xipeng Pu [9], fabricó cerámicos porosos de nitruro de silicio utilizando esponja de poliuretano con una porosidad entre 70% y 90%. En la preparación de la suspensión cerámica utilizó como aditivos silicato de sodio, carboximetil celulosa y Nopeo (267-A). Esta técnica incluye dos pasos de centrifugación, para obtener materiales porosos de alta resistencia mecánica, además observo que la viscosidad de la suspensión es importante para el proceso de recubrimiento o impregnación de la esponja.

2. Objetivos

Fabricar filtros porosos de diferentes formas, mediante el método de la esponja polimérica, a base de arcillas (montmorillonita).

Diseñar un sistema de activación en donde los filtros porosos serán activados, para así poder aumentar las propiedades adsorbentes de la arcilla.

Utilizar los filtros porosos activados como adsorbentes de contaminantes orgánicos en los efluentes industriales.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1. Arcillas

Las arcillas son productos secundarios de la corteza terrestre, originados por efectos de descomposición y alteración de minerales ferromagnéticos, feldespatos y micas, los cuales a través de etapas de meteorización forman la mayoría de las arcillas minerales estables [10].

La mayor ventaja de estos materiales, aparte de su disponibilidad, es que debido a su estructura laminar, obligan a producir procesos fisicoquímicos en un plano y no en el espacio tridimensional, lo que hace que estos sean mucho más rápidos. Además, la facilidad para modificar sus propiedades adecuándolas a las necesidades concretas de la aplicación a la que son destinadas, justifica su utilización.

Todas las arcillas están constituidas esencialmente por partículas cristalinas (menores a $2\mu\text{m}$) de un número discreto de minerales conocidos como “minerales arcillosos”, estos están compuestos por silicatos hidratados de aluminio o hierro conteniendo también ciertos elementos alcalinos y alcalinos-térreos. Además contienen material orgánico, sales solubles, feldespatos, cuarzo, calcita y otros minerales residuales, pueden contener también compuestos no cristalinos o amorfos [11].

La estructura cristalina de las arcillas esta formada principalmente por grupos, tetraédricos y octaédricos de átomos o iones de oxígeno y de iones hidroxilo, alrededor de cationes, principalmente de Si^{4+} o Al^{3+} , en los grupos tetraédricos y Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} ocasionalmente de Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , en los grupos octaédricos, generalmente con cierto grado de sustitución isomórfica.

Los grupos del mismo tipo están unidos entre sí hexagonalmente formando planos de tetraedros y octaedros estos últimos puede ser bien de gibsita (hidróxido de aluminio) o de brucita (hidróxido de magnesio).

Cuando un conjunto de tetraedros comparte entre sí tres vértices formando una hoja continua, se obtendrá una hoja tetraédrica, mientras se obtendrá una hoja octaédrica cuando dichos octaedros estén en contacto unos con otros conformando una cara triangular, como se observa en la Figura 2.1. Además, cuando el catión octaédrico es de tipo Al^{3+} o Fe^{3+} el balance de carga dentro de la estructura del mineral arcilloso requiere que sólo dos de cada tres posiciones octaédricas estén llenas y la hoja se denomina dioctaédrica. Por el contrario, cuando el catión predominante es de tipo Mg^{2+} o Fe^{2+} todas las posiciones octaédricas presentan un balance de cargas completo y la hoja se denomina trioctaédrica, como es mostrado en la Figura 2.2.

Por lo tanto, según el apilamiento combinado de estas dos hojas básicas se obtienen las estructuras de los diferentes minerales arcillosos. La ordenación de este apilamiento, constituye una de las principales maneras para poder clasificar a esta familia tan compleja y con diferentes asociaciones.

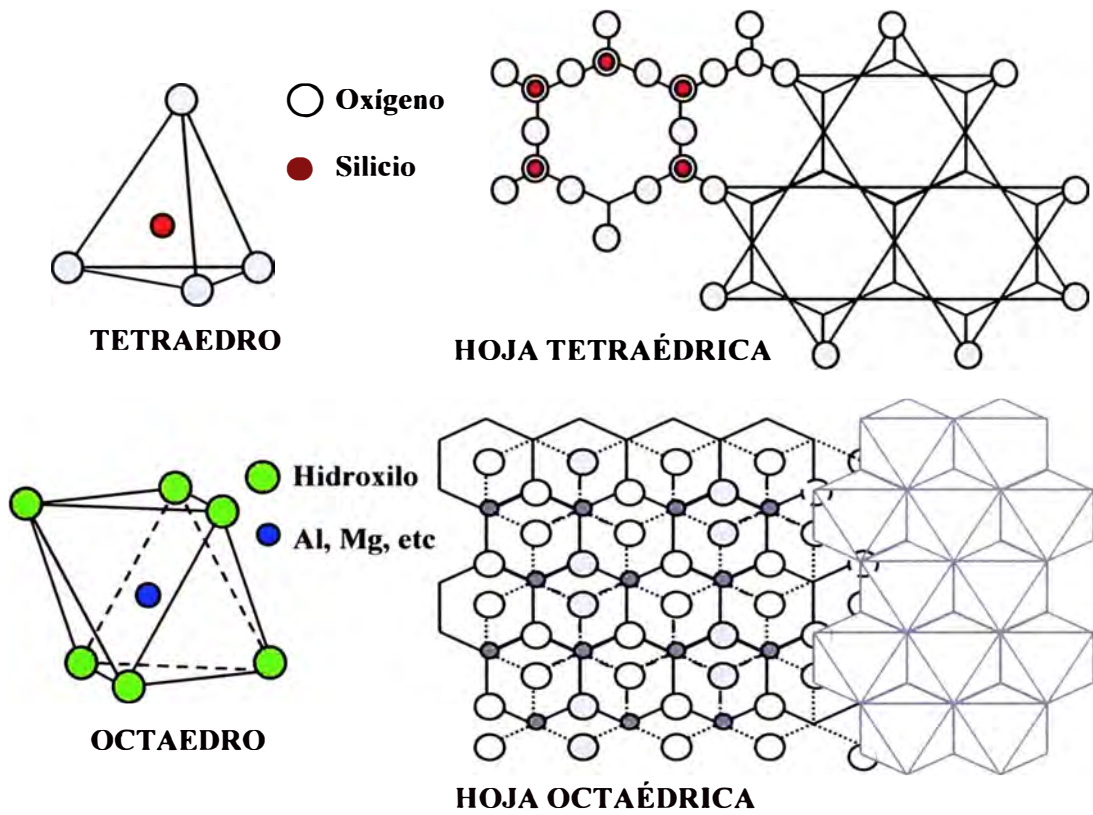


Figura 2.1 Estructuras básicas de los filosilicatos junto con la disposición en hoja tetraédrica y octaédrica.

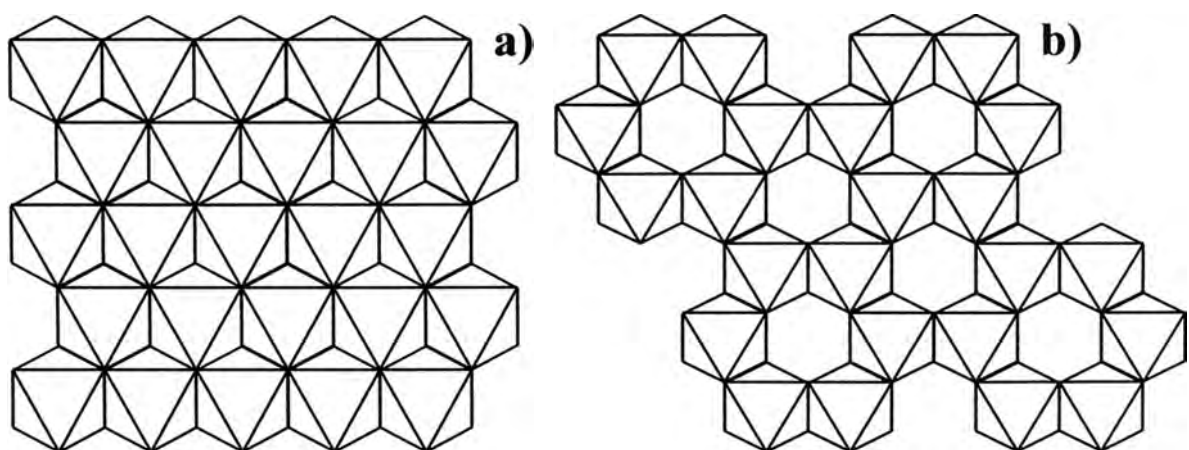


Figura 2.2 Vista parcial de las dos hojas octaédricas; a) hoja trioctaédrica; b) hoja dioctaédrica.

2.2. Clasificación de los minerales de Arcilla

El Comité Internacional para Estudios de Arcilla (AIPEA) menciona las siguientes divisiones y subdivisiones para los minerales de arcilla.

- a) Silicatos Laminares: con empaquetamiento 1:1 o dimórficos
 con empaquetamiento 2:1 o trimórficos
 con empaquetamiento 2:2 o tetramórficos
- b) Silicatos Fibrosos: sepiolita
 paligorskita o atapulgita

Los silicatos laminares (filosilicatos) se pueden clasificar de muchas maneras, siendo una de las más extendidas la realizada por Bailey y Brindley [12]. Ellos hacen una clasificación incluyendo los silicatos laminares y fibrosos como lo muestra en la Tabla 2.1.

Según la Tabla 2.1 las arcillas se clasifican en laminares (filosilicatos) y fibrosas, los cuales están divididas en grupos, estos dan lugar a *subgrupos* según el tipo de “capa” octaédrica y finalmente a *especies* bien por la composición química, bien por la geometría de la superposición de las capas individuales.

Tabla 2.1 Clasificación de los filosilicatos en relación con su mineralogía correspondiente.

	Tipo De Capa	Grupo	Subgrupo	Especies*
LAMINARES	1:1	Caolín- Serpentina (x~0)	Serpentina (Tr) Caolines (Di)	Crisolito, antigorita caolinita, dichita, nacrita
	2:1	Pirofilita – Talco (x~0)	Talco (Tr) Pirifilitas (Di)	talco pirofilita
		Esmectita (x~0.2-0.6)	Esmectitas (Tr) Esmectitas (Di)	saponita, hectorita montmorillonita, nontronita
		Vermiculita (x~0.6-0.9)	Vermiculitas (Tr) Vermiculitas (Di)	
		Illita (0.6<x<0.9)	Illitas (Tr) Illitas (Di)	illita, glauconita
		Mica (x~1.0)	Micas (Tr) Micas (Di)	flogopita, lepidolita moscovita, paragonita
	2:1:1	Clorita (x variable)	Cloritas (Tr) Cloritas (Di)	Sudoita, nimita clinicloro, chamosita
FIBROSAS	2:1 Capas invertidas	Sapiolita - Paligorskita (x variable)	Sapiolita (Tr) Paligorskita(Di)	

* Solo se dan algunos ejemplos

Tr = trioctaédrica, Di = di octaédrica, x = carga por unidad de formula

2.2.1. Grupo de las Esmectitas

Las esmectitas son minerales arcillosos por su empaquetamiento del tipo 2:1 con unidades base de talco $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$, para especies trioctaédricas cuando los cationes de la hoja octaédrica son todos Mg^{2+} y pirofilita $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ para especies dioctaédricas, cuando los cationes de la hoja octaédrica solo pueden estar ocupados los 2/3 por el Al^{3+} debido a su mayor carga [13].

Son comunes las sustituciones isomórficas en este tipo de arcilla, Figura 2.3, lo que proporciona el crecimiento de muchos cristales, dando lugar a especies de composición química muy variada y originando a su vez la, llamada “carga laminar”, que para estos minerales varían de -0.2 a -0.6. Partiendo de la fórmula ideal de una esmectita $(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2$, la composición química de las laminas y su distribución teórica de carga laminar se esquematiza en la Tabla 2.2 [14].

Aunque el Si^{4+} se sustituye por Al^{3+} en la hoja tetraédrica, la sustitución más común es de Al^{3+} por Fe^{2+} y Mg^{2+} en la hoja octaédrica. La carga neta resultante es parcialmente balanceada por cationes hidratados. Debido a que la carga negativa se debe principalmente a las sustituciones en la hoja octaédrica y debido a que la lámina es algo distante del catión enlazante entre láminas, el enlace es relativamente débil, por consiguiente el intercambio de iones y capas de agua ocurre fácilmente.

En los suelos pueden presentarse tres formas de esmectitas, dependiendo de su composición [15]. La montmorillonita con aluminio y magnesio en la hoja octaédrica (el aluminio siempre en mayor proporción). La beidellita con aluminio en la hoja octaédrica y aluminio sustituyendo en parte al silicio en la hoja tetraédrica. La nontronita con hierro en la hoja octaédrica y aluminio sustituyendo al silicio en la hoja tetraédrica.

La arcilla empleada en esta tesis pertenece a la familia de los filosilicatos, grupo de las esmectitas, subgrupo de las montmorillonitas.



Figura 2.3 Formación de minerales arcillosos por sustitución isomórfica.

Tabla 2.2 Distribución teórica de la carga laminar en una esmectita.

SIN SUSTITUCIONES			CON SUSTITUCIONES		
CARGAS					
HOJA					HOJA
Tetraédrica	3O^{2-}	-6	-6	3O^{2-}	tetraédrica
	2Si^{4+}	+8	+8	2Si^{4+}	
Común	$2\text{O}^{2-}(\text{OH})^-$	-5	-5	$2\text{O}^{2-}(\text{OH})^-$	común
octaédrica	2Al^{4+}	+6	+5.67	1.67Al^{3+} 0.33Mg^{2+}	octaédrica
Común	$2\text{O}^{2-}(\text{OH})^-$	-5	-5	$2\text{O}^{2-}(\text{OH})^-$	común
	2Si^{4+}	+8	+8	2Si^{4+}	
tetraédrica	3O^{2-}	-6	-6	3O^{2-}	tetraédrica
CARGAS POSITIVAS TOTALES		+22	+21.67		
CARGAS NEGATIVAS TOTALES		-22	-22		
CARGA LAMINAR		0	-0.33		

2.2.2. La Montmorillonita

La montmorillonita es un mineral arcilloso, esmectita del tipo 2:1, que presenta plasticidad cuando es mezclado con una cierta cantidad de agua, su densidad varia entre 1.6 y 2.7g/cm³ de acuerdo al grado de hidratación.

Son constituidos por dos hojas de silicato tetraédrico opuestas con una hoja central octaédrica, formando una lámina del mineral arcilloso. Los tetraedros están unidos unos a otros compartiendo los oxígenos situados en sus vértices y sus bases estando en el mismo plano para formar una red hexagonal. El oxígeno apical situado en el vértice opuesto a la base del tetraedro esta orientado en la dirección normal de la lámina y al mismo tiempo forma parte de la hoja octaédrica adyacente de modo que los cationes octaédricamente coordinados queden rodeados de cuatro oxígenos y dos hidroxilos. En la Figura 2.4 se muestra la estructura de arcilla montmorillonita.

El plano común de unión de las hojas octaédricas y tetraédricas está formado por oxígenos apicales compartidos, más grupos OH no compartidos que se ubican en el centro de cada anillo cerrado formado por seis oxígenos apicales y colocados al mismo nivel de aquellos [16].

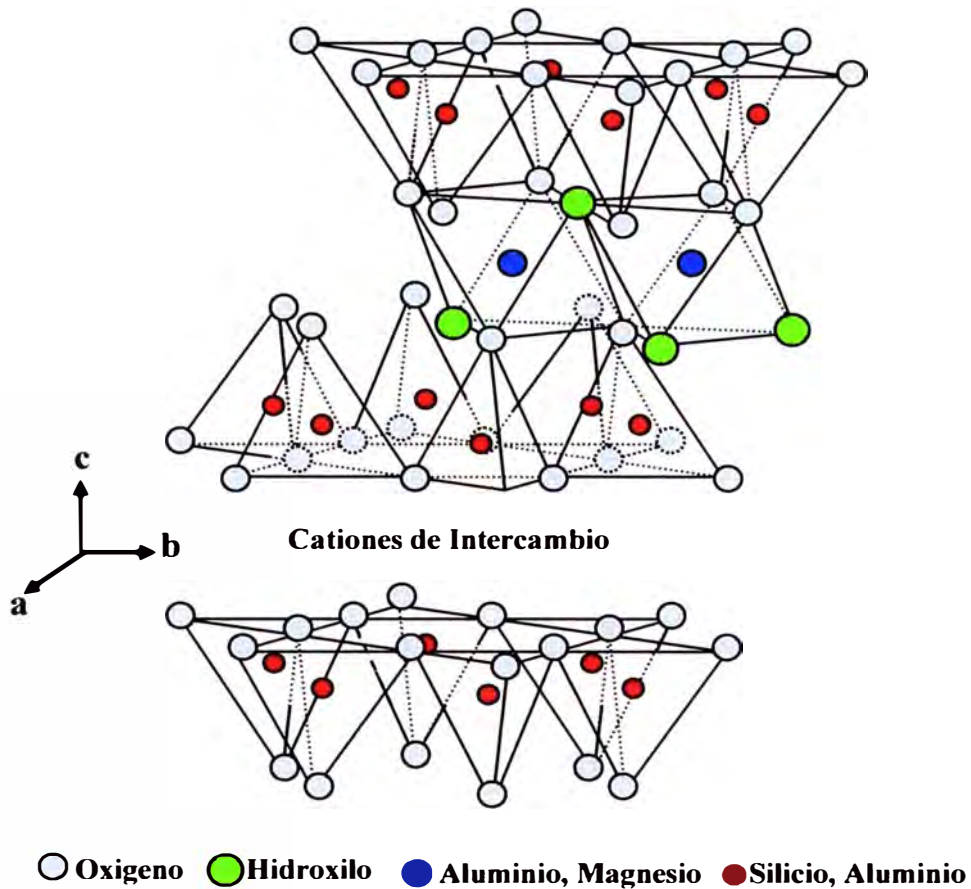


Figura 2.4 Estructura de un cristal de montmorillonita.

En la montmorillonita es frecuente encontrar sustituciones isomórficas, tanto de magnesio como de hierro por el aluminio en la capa octaédrica y del aluminio por el silicio en las posiciones tetraédricas, de estas sustituciones resultan cargas negativas en las láminas. El exceso de carga negativa es compensada por la atracción de los llamados “cationes de cambio” (Na^+ , Ca^{2+} entre otros) y el agua de hidratación asociada a las superficies tetraédricas de las láminas.

A causa de esto y a que las capas de oxígeno están contiguas, cuando estas láminas están apiladas, la atracción que las mantiene unidas es débil y los cationes y moléculas polares pueden entrar entre las láminas y causar expansión a lo largo del eje c.

Por este motivo la dimensión del eje c (espacio basal) puede variar desde 9.6 Å cuando las láminas están pegadas, hasta aproximadamente 21 Å cuando existe moléculas polares entre ellas.

En una montmorillonita se puede considerar una celda unidad formada por 20 oxígenos y 4 grupos OH, [17] como se observa en la Figura 2.5.

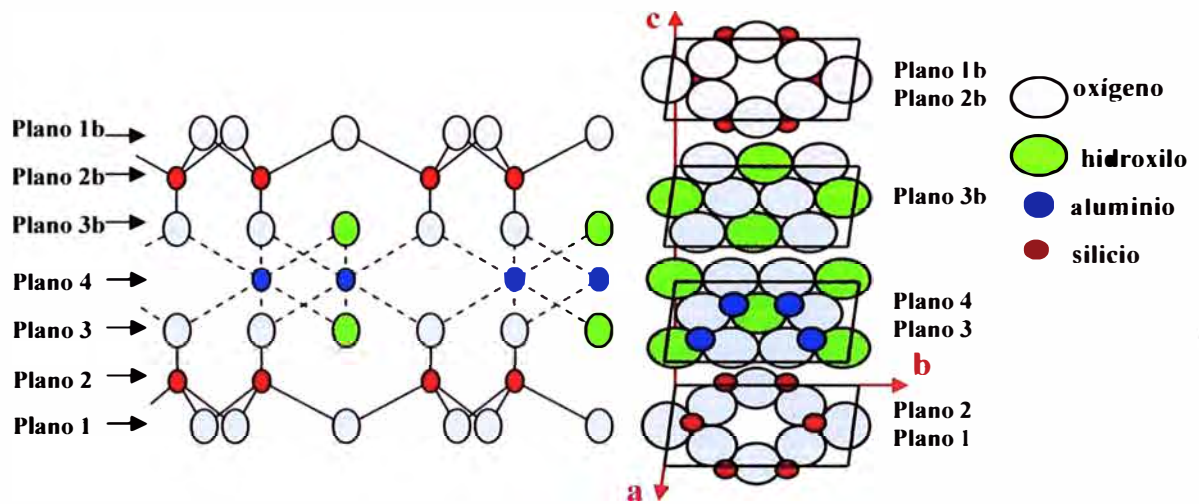


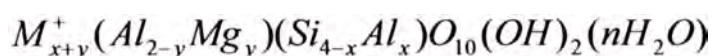
Figura 2.5 Proyección de la celda unidad de la montmorillonita.

En la Tabla 2.3 se muestra la cantidad de iones en los diferentes planos y la fórmula correspondiente.

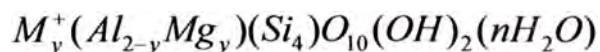
Tabla 2.3 Iones correspondientes a cada plano atómico.

Plano 1b	Plano2b
4x1O 4x1/2O	2x1Si 2x1/2Si 4x1/4Si
6 O	4 Si
Plano 3b	
2x1O 2x2/3O 2x1/3O	1x1OH 2x1/2OH
4 O	2 OH
Plano 3	Plano 4
2x1O 1x1OH 2x2/3O 4x1/4OH 2x1/3O	4x1Al
4 O 2 OH	4 Al
Plano 1	Plano 2
4x1O 4x1/2O 6 O	2x1Si 4x1/2Si 4 Si
Al₄Si₈O₂₀(OH)₄	entre dos Al₂Si₈O₁₀(OH)₂

La formula idealizada de la montmorillonita considerando la mitad de la celda unitaria es:



Por otro lado sin considerar sustituciones isomórficas en los tetraedros sería:



Donde los cationes intercambiables están como iones monovalentes, M^+ , y estos se muestran hidratados por moléculas de agua (nH_2O), que incluye el agua interlaminar no asociada especialmente con los iones, además $(x+y)$ varia entre 0.2 y 0.6.

2.3. Bentonita

La bentonita, es una roca compuesta fundamentalmente por arcillas y, en particular por montmorillonita, por lo que se la suele denominar indistintamente como montmorillonita o bentonita aunque esto no sería del todo correcto [18]. El término bentonita se utilizó por primera vez por Knight para designar una arcilla encontrada en Fort Benton, Wyoming (USA) a finales del siglo pasado. Este material se ha formado como consecuencia de la descomposición de cenizas volcánicas depositadas principalmente en el fondo de los mares y en la corteza terrestre, es clasificada de acuerdo al ión intercambiable lo cual se mencionara a continuación:

2.3.1. Bentonita Sódica

El ión intercambiable es el sodio, se destaca por su excepcional afinidad por el agua, caracterizada por la alta capacidad de hinchamiento de su estructura, pudiendo aumentar tanto su volumen y peso, formando una masa plástica y deslizante de apariencia jabonosa.

2.3.2. Bentonita Cálcica

El ión intercambiable es el calcio, se caracteriza por que no se hincha. También se le conoce como bentonita “Southern”, adquiere la propiedad de decolorar muchos tipos de aceites en su estado natural.

2.3.3. Aplicaciones industriales de la Bentonita

Las bentonitas tienen una extensa variedad de aplicaciones comerciales debido a sus propiedades de dispersión en el agua, plasticidad, hinchamiento y adsorción.

De manera general se describen a continuación los principales usos de la bentonita.

a.- Arena de moldeo

Las arenas de moldeo están compuestas por arena y arcilla, generalmente bentonita, que proporciona cohesión y plasticidad a la mezcla, facilitando su moldeo y dándole resistencia suficiente para mantener la forma adquirida después de retirar el moldeo y mientras se vierte el material fundido.

La proporción de las bentonitas en la mezcla varía entre el 5% y el 10 %, pudiendo ser ésta tanto sódica como cálcica, según el uso a que se destine el molde. La bentonita sódica se usa en fundiciones de mayor temperatura que la cálcica por ser más estable a altas temperaturas, suelen utilizarse en fundición de acero, hierro dúctil y maleable y en menor medida en la gama de los metales no férricos. Por otro lado la bentonita cálcica facilita la producción de moldes con más complicados detalles y se utiliza, principalmente, en fundición de metales no férricos.

b.- Lodos de perforación

Una gran variedad de minerales industriales y productos químicos es utilizada en la formación de lodos de perforación, pero siempre, el ingrediente más importante es la bentonita y su utilización se basa en el incremento de la viscosidad del lodo, que garantiza una efectiva extracción a la superficie de los escombros.

Los lodos de perforación son los fluidos bombeados que circulan a través del pozo mientras este es perforado. Su composición se ajusta a medida que cambian las exigencias, de acuerdo con la profundidad de la perforación y los otros materiales encontrados.

c.- Peletización

La bentonita se ha venido usando desde los años 50 como agente aglutinante en la producción de pelets del material previamente pulverizado durante las tareas de separación y concentración.

Aunque no existen especificaciones estandarizadas para este uso, se emplean bentonitas sódicas, naturales o activadas, puesto que son las únicas que forman buenos pelets con las resistencias en verde y en seco requeridas, así como una resistencia mecánica elevada tras la calcinación.

d.- Adsorbentes

La elevada superficie específica de la bentonita, le confiere una gran capacidad de adsorción. Debido a esto se emplea en decoloración y clarificación de aceites, vinos, sidras, cervezas, etc. Tienen gran importancia en los procesos industriales de purificación de aguas que contengan diferentes tipos de aceites industriales y contaminantes orgánicos.

Se utiliza además como soporte de productos químicos, como por ejemplo, herbicidas, pesticidas e insecticidas, posibilitando una distribución homogénea del producto tóxico.

Otros Usos

Además de los usos indicados anteriormente las bentonitas se utilizan, como abrasivos, como soportadores de pesticidas y otros, en la agricultura para mejorar las propiedades de suelos arenosos o ácidos, en aplicaciones cerámicas como agente de suspensión y plastificantes en vidrios, en electrodos para soldaduras como estabilizadores del arco, en la industria del papel, para fabricación de pinturas, grasas, lubricantes, para plásticos la bentonita reduce la permeabilidad del gas en la películas plásticas, entre otras aplicaciones.

2.4. Purificación de Arcillas

La fracción interesante de las arcillas es la constituida por los “minerales de arcilla”, que tienen como peculiaridad su tamaño de partículas, menores que $2\mu\text{m}$, la que se aprovecha para separarlos de las demás impurezas. Para la separación se utiliza el método de sedimentación controlada, fundamentada por la ley de Stokes y fácilmente aplicable.

2.4.1. Método de Sedimentación de Stokes

Consiste en la determinación del tamaño de las partículas a partir de su velocidad de sedimentación en un campo gravitatorio.

Analizando el fenómeno de una esfera que cae en un líquido homogéneo como se observa en la Figura 2.6, se determina que la esfera se mueve bajo la acción de las siguientes fuerzas: el peso (W), el empuje del cuerpo sumergido en el líquido (E) y una fuerza de rozamiento (R).

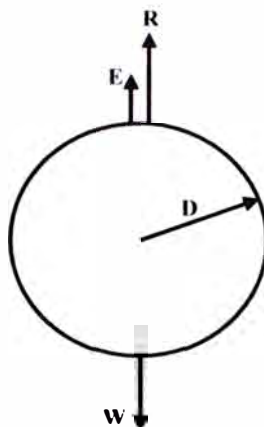


Figura 2.6 Esfera sumergida en un fluido.

La fuerza que actúa sobre la esfera de diámetro D y densidad ρ_E , en un medio de densidad ρ_L , bajo la influencia de la aceleración de la gravedad g es,

$$F_1 = \frac{4}{3} \pi \frac{D^3}{8} (\rho_E - \rho_L) g. \quad (1)$$

Por otro lado, una esfera de diámetro D viajando a una velocidad v en un medio de viscosidad η , experimenta una fuerza de rozamiento (fuerza de Stokes), dado por,

$$F_2 = -3v\pi D\eta. \quad (2)$$

La esfera alcanza una velocidad límite cuando la aceleración es cero, es decir cuando las fuerzas que actúan sobre la esfera es cero, es decir $F_1 + F_2 = 0$,

entonces:
$$v = \frac{D^2(\rho_E - \rho_L)}{18\eta} = \frac{d}{t}; \quad (3)$$

donde:

d : Es camino recorrido por la partícula.

t : Es el tiempo empleado en recorrerlo.

En el proceso de purificación de la arcilla se utiliza como medio de separación el agua y suponiendo que las partículas de arcilla tienen un tamaño máximo transversal a la dirección de desplazamiento, se puede calcular a través de la expresión (3), cuál es la velocidad límite de dicha partícula. Las partículas más pequeñas tendrán una velocidad menor.

2.5. Modificaciones estructurales de la arcilla

Existen dos formas principales para hacer modificaciones estructurales a la arcilla, estas son: termoactivación y pilarización, utilizando en general esmectitas y en particular montmorillonitas.

2.5.1. Termoactivación

La activación ácida consiste en la disolución parcial de la arcilla en una solución ácida. Este tratamiento químico produce tres diferentes reacciones. En primer lugar, el ácido disuelve parte de Fe_2O_3 y el Al_2O_3 de la capa octaédrica de la montmorillonita lo que origina una apertura de la estructura cristalina, en segundo lugar está el intercambio gradual de los iones calcio, sodio, magnesio, etc. localizados en la superficie externa, por hidrógenos del ácido mineral y cierta porción de los iones H^+ que han reemplazado a los iones Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , se intercambian con iones aluminio en la solución.

Este proceso además de permitir eliminar parte de las impurezas que contiene la arcilla, introduce al mismo tiempo un nivel de acidez aceptable y le confiere propiedades texturales adecuadas (porosidad y mayor área) a la arcilla, Figura 2.7.

Un ataque termoácido excesivo trae como consecuencia un colapsamiento de la estructura de la unidad básica de la montmorillonita. El tiempo que dura la activación depende de la concentración del ácido, tiempo de exposición, relación ácido/arcilla, pH y de la temperatura.

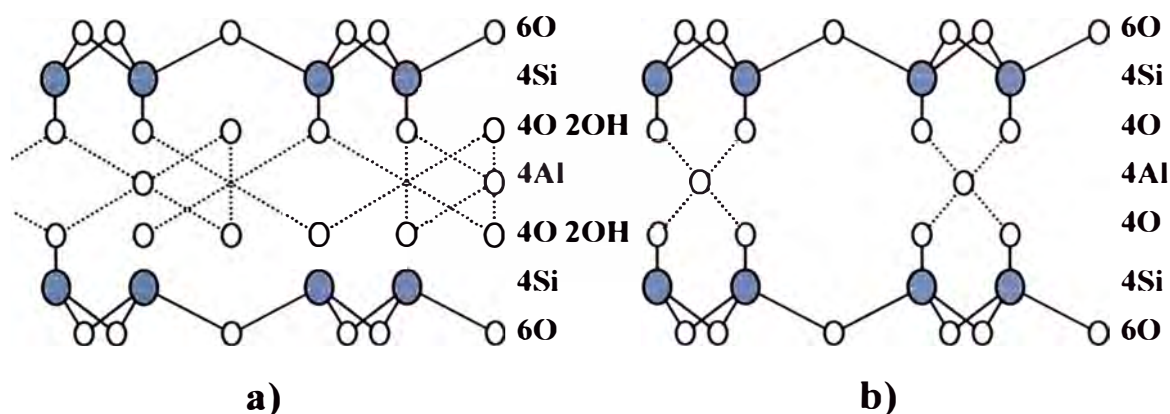


Figura 2.7. Estructura de la montmorillonita: a) natural; b) termoactivada.

2.5.2. Pilarización

Para este proceso se aprovecha las conocidas posibilidades de intercambio catiónico y de hinchamiento de la montmorillonita, las cuales permiten sustituir los cationes de cambio por grandes hidroxidaciones obtenidos por hidrólisis de las sales metálicas de Al, Zr, Cr, Ni, etc. Por calentamiento se produce la deshidratación y deshidroxilación de estos hidroxidaciones, formando agrupamientos (“clusters”) del material (en la forma de óxido metálico) que actúan como pilares manteniendo separadas las láminas de la arcilla y generando así una estructura micromesoporosa, con un aumento del área superficial y de

acidez del material original (Figura 2.8). Esta nueva clase de materiales vienen siendo conocidos en la literatura como PILC (Pillared Interlayer Clays).

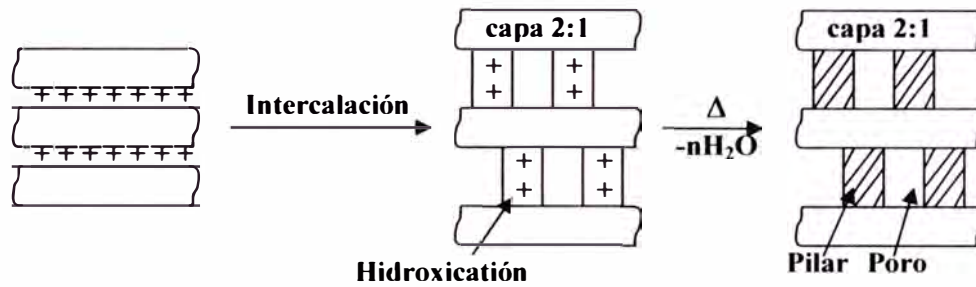


Figura 2.8 Proceso de Pilarización.

2.6. Materiales cerámicos porosos

Los materiales porosos se utilizan en muchas ramas de la ciencia y la tecnología, por ejemplo se usan como catalizadores, en la separación de mezclas, en la purificación de fluidos entre otros. Su aplicación adecuada requiere de la caracterización de sus propiedades superficiales y estructurales, además del conocimiento del comportamiento fisicoquímico de los fluidos o gases cuando se encuentran dentro de los poros.

El término de cerámicos porosos se refiere a los cuerpos de cerámica fabricados con técnicas variadas que permiten aumentar su porosidad, de modo que la superficie por unidad de volumen es muy grande. Nos referimos a tamaños de poro de aproximadamente 40 nm hasta 1 mm.

2.7. Cerámicos porosos según su estructura

Los cerámicos porosos se pueden agrupar en dos categorías generales: las espumas cerámicas y los cerámicos reticulados o esponjas cerámicas. Esta clasificación viene del tipo de estructura de poros que se presente, ya sea de poros cerrados o de poros abiertos

2.7.1. Esponjas Cerámicas o cerámicos reticulares

Las esponjas cerámicas tienen estructuras de poros abiertos, es decir, que sus poros se encuentran interconectados como se observa en la Figura 2.9, por presentar esta forma de poros, son utilizados como placas para filtrar metales fundidos y gases, como tamices moleculares y soportes catalizadores, entre otras aplicaciones. Presenta también la propiedad de permeabilidad lo que permite a un líquido por ejemplo, pasar de una superficie del cuerpo cerámico a otra superficie opuesta del mismo.



Figura 2.9 Estructura de poros abiertos o interconectados.

2.7.2. Espumas Cerámicas

Las espumas cerámicas, tienen poros aislados entre sí, por lo cual se denomina a este tipo, estructura de poros cerrados, Figura 2.10. Los materiales cerámicos con esta

estructura, tienden a poseer baja masa, baja densidad y baja conductividad térmica, pero también poseen propiedades particulares de buena resistencia mecánica, resistencia al ataque químico, resistencia a temperaturas extremas, tales propiedades los hacen adecuados para muchas aplicaciones.

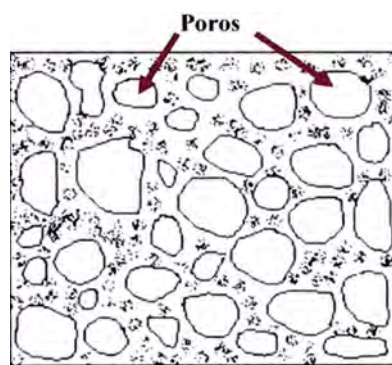


Figura 2.10 Estructura de poros cerrados o aislados.

Para la fabricación de cerámicos porosos se debe tomar en cuenta la forma y tamaño de poros que se deseen lograr, así como la cantidad y tipo de porosidad.

2.8. Métodos de fabricación de materiales cerámicos porosos

Una de las variables que determinan el método de fabricación de cerámicos porosos es el tamaño de poro que se requiere del producto final. El método de fabricación seleccionado para fabricar cerámicos porosos depende de las características del producto deseado. Por ejemplo el método de fabricar cerámicos porosos con tamaños de poro del orden de 1-100 nm es obtenido por el método de SOL-GEL [19].

Los métodos comunes de fabricación para obtener tamaños de poro del orden de 1 mm son: El método de la esponja polimérica y el método de espumamiento de una

suspensión cerámica. Otra técnica de fabricación de materiales porosos consiste en agregar material orgánico (madera, por ejemplo) con tamaños de partícula del tamaño de los poros que se desean obtener en una suspensión cerámica, dicho material se quema durante el sinterizado, obteniéndose una estructura porosa. [20].

2.9. Aplicaciones comunes de los cerámicos porosos

Las propiedades características de los cerámicos avanzados, tales como su resistencia al calor y al ataque químico, así como sus propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas, han sido explotadas en muchas aplicaciones. Los cerámicos pueden ser utilizados en motores de combustión interna y en turbinas, como placas para blindajes, en el empaquetamiento electrónico, como herramientas de corte, así como en la conversión, almacenaje y generación de energía.

Los cerámicos porosos han sido usados tradicionalmente como aislantes térmicos y como materiales de construcción de hornos.

En la actualidad son usados como filtros para gas, catalizadores, para tratamiento de desechos de agua, adsorción selectiva, filtración industrial entre otras aplicaciones.

2.10. Comportamiento reológico

La reología es la ciencia que estudia la deformación y flujo de la materia sometido a esfuerzos externos [21]. Conocer el comportamiento reológico es clave en multitud de operaciones cerámicas, desde los efectos del mezclado y la molienda, la adecuación de condiciones para distintos procesos de conformado, etc. Las medidas reológicas son las herramientas más importantes para caracterizar la estabilidad de una suspensión e incluso para determinar el papel de las fuerzas de interacción entre partículas.

Aunque por definición la reología describe el comportamiento al flujo de todo tipo de material, su mayor interés reside en el estudio de materiales con relevancia industrial

con propiedades intermedias entre el sólido rígido perfecto y el fluido de Pascal (fluido que no ofrece resistencia al flujo)

Los estudios relacionados con la reología se deducen al aplicar la Ley de Newton para líquidos y la Ley de Hooke para sólidos.

2.10.1. Deformación de un Líquido

El movimiento de un fluido se puede ilustrar representando dos planos paralelos de superficie A cuyo espacio esta lleno del líquido a desplazar, según se ilustra en la Figura 2.11. Al aplicar una fuerza tangencial sobre el plano superior, este se desplaza con una velocidad relativa V y se genera un régimen laminar en el que la velocidad de las sucesivas capas de liquido disminuye al aumentar la distancia con el plano superior. Según Newton la tensión o esfuerzo de cizalla (σ) aplicado, es proporcional al gradiente de velocidad (dV/dy), considerando esto la, ecuación constitutiva posee la forma:

$$\sigma = \eta \cdot \frac{dV}{dy}; \quad (4)$$

Además de la Figura 2.11, como el ángulo γ es pequeño se tiene,

$$\text{tg}\gamma = \frac{dL}{dy} \Rightarrow d\gamma = \frac{dL}{dy}$$

La distancia dL entre los puntos p y q es, $dL = dVdt$

El gradiente de velocidad esta representado por:

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{dL/dy}{dt} = \frac{dL/dt}{dy} = \frac{dV}{dy}; \quad (5)$$

$$\Rightarrow \sigma = \eta \cdot \dot{\gamma}; \quad (6)$$

Donde:

σ : esfuerzo de cizalla

η : viscosidad

$\dot{\gamma}$: gradiente de velocidad (velocidad de cizalla)

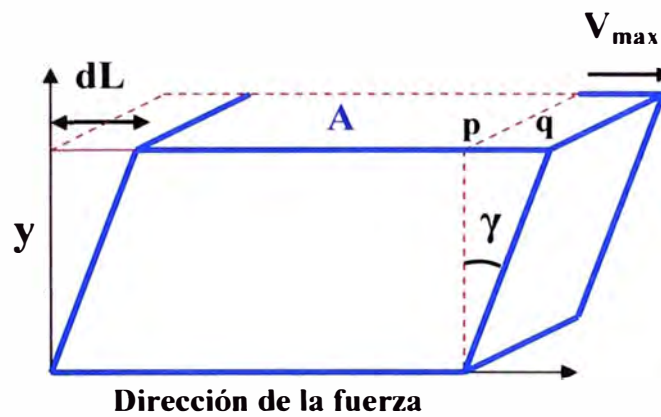


Figura 2.11 Flujo de líquido entre dos planos paralelos

2.10.2. Deformación de un sólido

Al aplicar un esfuerzo a un sólido se produce una deformación instantánea proporcional al esfuerzo aplicado, de acuerdo con la teoría de elasticidad de Hooke. Cuando desaparece el esfuerzo, el sólido recupera instantáneamente su posición inicial. Este comportamiento se representa en la Figura 2.12.

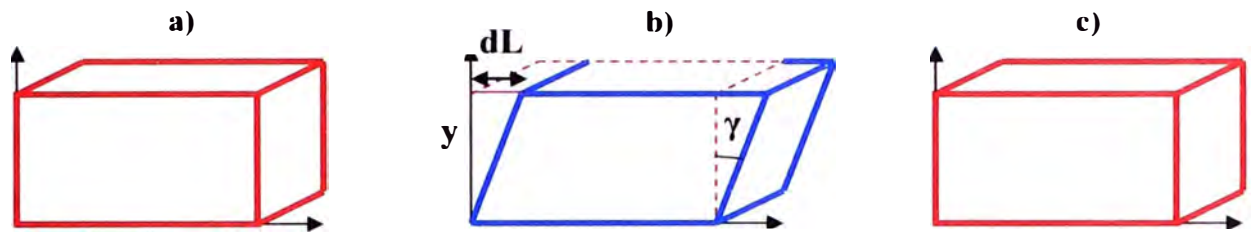


Figura 2.12 Respuesta de un sólido elástico a un esfuerzo de cizalla: a) reposo, b) deformación instantánea mientras se ejerce el esfuerzo y c) recuperación instantánea al liberar el esfuerzo.

Entonces cuando se aplica una fuerza tangencial F a un material uniforme de superficie A , la tensión o esfuerzo de cizalla (σ) es F/A y esta relacionada con la deformación (γ) mediante la ley de Hooke,

$$\sigma = G \frac{dL}{dy} = G \cdot \text{tg} \gamma \approx G \cdot \gamma, \quad (7)$$

donde:

σ : esfuerzo de cizalla

G : módulo de rigidez

γ : deformación.

2.10.3. La Viscosidad

La viscosidad se puede definir como una medida de la resistencia a la deformación del fluido. Dicho concepto se introdujo anteriormente en la Ley de Newton, que relaciona el esfuerzo de cizalla con la velocidad de deformación (gradiente de velocidad).

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}}; \quad (8)$$

Donde,

η : viscosidad

σ : esfuerzo cortante

$\dot{\gamma}$: Velocidad de deformación

2.10.3.1. Variación de la viscosidad con la velocidad de deformación

El modelo de Newton asume que existe una proporcionalidad directa entre el esfuerzo aplicado y el gradiente de velocidad producido. La representación gráfica del esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla se denomina *curva de flujo*. En un líquido newtoniano, la curva de flujo es una línea recta que comienza en el origen y cuya pendiente viene dada por el ángulo α . En esa línea, cada valor de viscosidad (η) es el resultado de dividir pares de valores de σ y $\dot{\gamma}$, por lo que se puede definir como la tangente del ángulo α . Otra forma de representar el comportamiento al flujo es mediante las llamadas *curvas de viscosidad*, en donde se representa la viscosidad en función de la velocidad de cizalla. Para un líquido newtoniano la curva de viscosidad será una recta paralela al eje de abscisas. La Figura 2.13 muestra la forma de la curva de flujo y viscosidad de un líquido newtoniano.

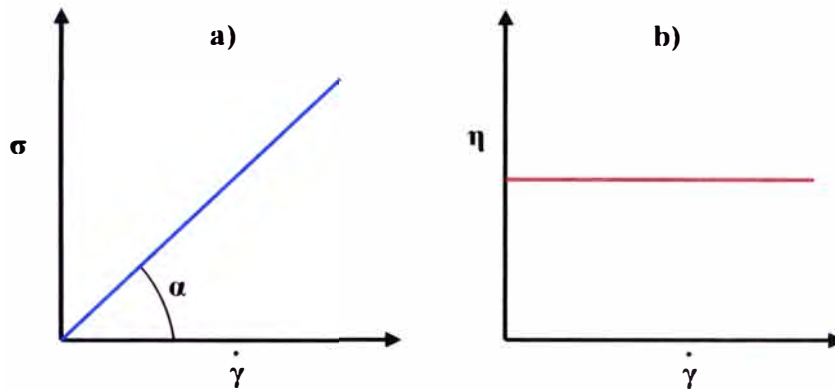


Figura 2.13 Curvas de flujo (a) y viscosidad (b) de un líquido newtoniano

El comportamiento newtoniano presenta las siguientes características:

- 1.- La única componente del esfuerzo es la de cizalla, siendo nulas las dos diferencias entre esfuerzos normales.
 - 2.- La viscosidad no varía con la velocidad de cizalla.
 - 3.- La viscosidad es constante durante el tiempo de cizalla y el esfuerzo cae instantáneamente a cero al interrumpir la cizalla.
 - 4.- Las viscosidades medias en distintas condiciones de deformación son proporcionales.
- Una sustancia que se desvíe de cualquiera de estas características se dice que es **no newtoniano**.

2.10.3.2. Dependencia de la viscosidad con la velocidad de cizalla

En algunos casos la deformación de un material puede provocar cambios microestructurales tales que la resistencia al flujo aumenta con la velocidad de cizalla. Aunque en otros campos no es muy frecuente, si que los es en el caso de dispersiones coloidales y, en particular, en suspensiones concentradas. El ejemplo mas representativo es el de las barbotinas empleadas en cerámica tradicional, en las que la presencia de partículas con forma de plaquetas o alargadas hace que estas adopten una configuración

desordenada durante la cizalla, efecto que no tiene lugar cuando las partículas son redondeadas. El efecto de la agregación de partículas no esféricas con la cizalla se ilustra en la Figura 2.14. En estado de reposo, las partículas tienden a orientarse de tal forma que sus ejes mas largos se disponen horizontalmente (Fig 2.14a). Al introducir una perturbación (Fig 2.14b) las partículas se desorientan dado que tienen que redispersarse en un nuevo plano.

En materiales arcillosos, la forma plana de las partículas esta asociada con su estructura molecular en capas, en la que, en función del pH, existe una diferencia de cargas electrostáticas entre las caras de la plaqueta (negativas) y los bordes (positivos), lo que genera una interacción electrostática fuerte, que es la responsable de la formación de agregados en forma de castillo de naipes (Fig 2.14c).

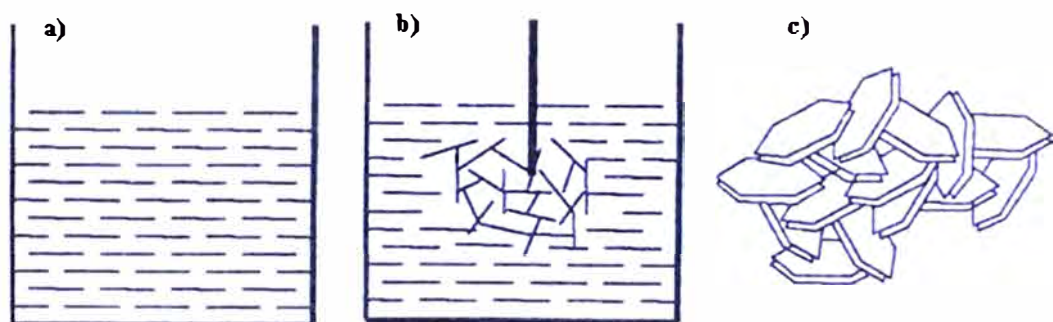


Figura 2.14 a) Barbotina arcillosa en reposo, b) durante la aplicación de una perturbación y c) estructura de agregados de tipo castillo de naipes formada por el efecto de cizalla.

2.10.3.3. Fluidos tixotrópicos

Los fluidos tixotrópicos se caracterizan por un cambio de su estructura interna al aplicar un esfuerzo. Esto produce la rotura de las largas cadenas que forman sus moléculas.

Dichos fluidos, una vez aplicado un estado de cizallamiento (esfuerzo cortante), sólo pueden recuperar su viscosidad inicial tras un tiempo de reposo. La viscosidad va disminuyendo al aplicar una fuerza y acto seguido vuelve a aumentar al cesar dicha fuerza debido a la reconstrucción de sus estructuras y al retraso que se produce para adaptarse al cambio.

La Figura 2.15 muestra la forma general de las curvas de flujo obtenidas para fluidos no newtonianos dependientes del tiempo, en los que se aprecia la formación de un ciclo de histéresis. En un fluido tixotrópico, al aumentar de forma constante la velocidad de cizalla, disminuye la viscosidad (curva de subida). En la rampa de bajada, esto es, a medida que la velocidad de cizalla disminuye, el esfuerzo de cizalla registrado es inferior al registrado en la curva de subida (para la misma velocidad de cizalla).

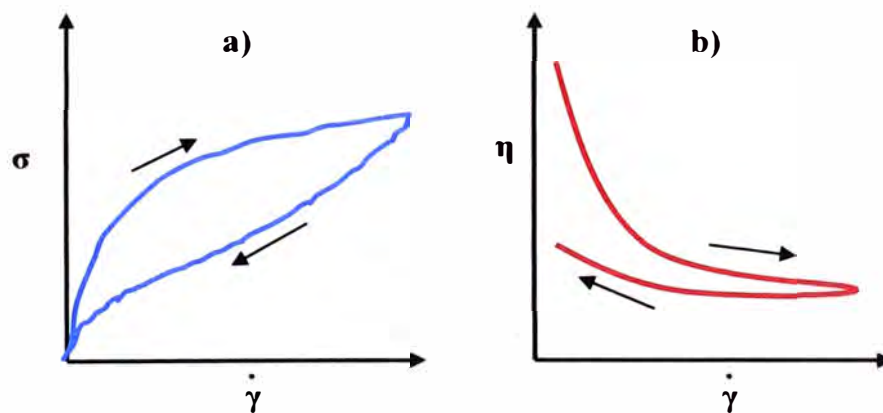


Figura 2.15 Forma general de las curvas de flujo (a) y viscosidad (b) de fluidos tixotrópicos

CAPÍTULO 3

PROCEDIMIENTO Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

3.1. Técnicas de Caracterización

3.1.1. Difracción de Rayos X

El estudio de la composición mineralógica se realizó por la técnica de difracción de rayos X, la cual también se utilizó para analizar los cambios estructurales producidos cuando la arcilla se le sometió a elevadas temperaturas.

El fenómeno de difracción de rayos X se debe al proceso de dispersión, que tiene lugar cuando un haz de radiación electromagnética y de longitud de onda del orden de la distancia interplanar (rayos X), incide sobre una muestra cristalina. La mayor parte de las ondas dispersadas del cristal interfieren destructivamente, cancelándose la resultante en mayor o menor proporción. Sin embargo, en determinadas direcciones, y debido a la ordenación periódica de los átomos, las ondas dispersas están en fase, interfiriéndose de forma constructiva, dando lugar a la aparición de máximos de intensidad, denominándose a este fenómeno difracción [22].

Las condiciones necesarias para que se produzca la difracción viene determinada por la ley de Bragg como se muestra en la ecuación (9). En las sustancias cristalinas existen distintas familias de planos paralelos y equidistantes entre si. Consideremos una de estas familias con índices de Miller (hkl) y espaciado d_{hkl} como se observa en la Figura 3.1. Si sobre estos planos incide un haz de rayos X con longitud de onda λ , del orden de las distancias interplanares, en una dirección que forma un ángulo θ con la superficie de los planos, solamente se producirá difracción cuando el ángulo de incidencia, la longitud de onda de la radiación y el espaciado de la familia de planos cumpla con la ley de Bragg,

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta$$

(9)

donde;

λ : Longitud de onda de la radiación incidente.

d_{hkl} : Espacio de la familia de planos (hkl).

θ : Angulo de difracción.

Al ser λ y θ parámetros conocidos, la obtención de d_{hkl} es inmediata. Como cada compuesto cristalino posee un conjunto de espacios característicos, correspondientes a las distancias interplanares, su conocimiento permite distinguir unos compuestos de otros, puesto que no existen dos sustancias cristalinas diferentes que tengan todos los espacios iguales.

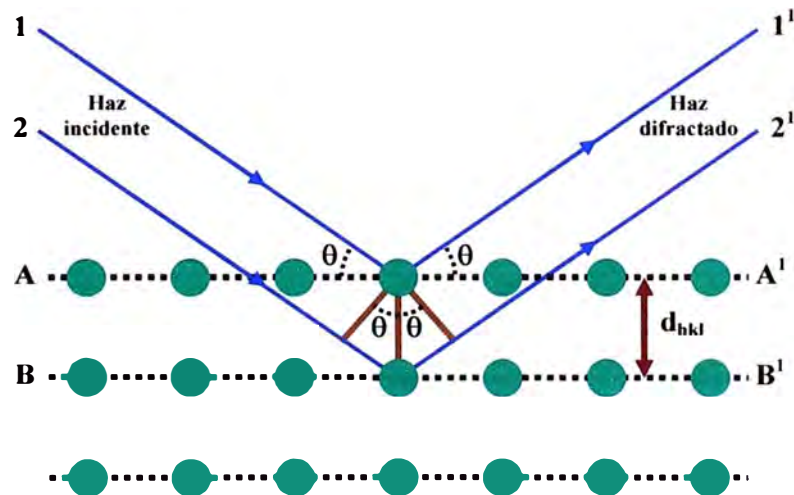


Figura 3.1 Difracción de rayos X producida por un cristal.

Los difractogramas fueron obtenidos en la facultad de Física de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, con un difractómetro marca RIGAKU, modelo “Miniflex”, con radiación Cu-K α con longitud de onda de 2,290Å, y filtro de níquel.

Las condiciones de medida fueron:

- Voltaje: 30 kV.
- Intensidad de corriente 15 mA.
- Intervalo de medición: $3^\circ < 2\theta < 70^\circ$.
- Paso angular: $0,02^\circ$.
- Tiempo de conteo: 1 s/paso.

El método utilizado para el análisis por DRX es el denominado "método del polvo", donde el material a examinar es reducido a un fino polvo y ubicado en un porta muestra, sobre el que se hace incidir un haz de rayos X monocromático.

Para la identificación de la composición mineralógica se utilizó la base de datos del JCPDS-ICDD (PCPDFWIN versión 2.2 - junio 2002).

3.1.2. Espectrometría infrarroja

Los métodos espectroscópicos se basan en la absorción o emisión de radiación por una molécula (o grupo funcional químico de un material dado) mediante el paso de un nivel cuántico bajo a otro superior (absorción), o viceversa (emisión), cuando es ubicado ante un campo electromagnético. Generalmente para señalar posiciones en un espectro se utiliza el número de onda en cm^{-1} y definido como es mostrado en la expresión (10),

$$\nu = \frac{1}{\lambda}, \quad (10)$$

donde:

ν : Número de onda

λ : Longitud de onda

En la región del infrarrojo ($5000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$), los estados de excitación que se producen son de vibración-rotación, que se refieren a las deformaciones que se producen en los enlaces de los átomos en la molécula de estudio.

Las diferentes combinaciones de masas atómicas y energías de enlace constituyen sistemas que vibran a diferentes frecuencias cuando la molécula absorbe radiación electromagnética. Además los diferentes movimientos vibracionales del átomo en la misma molécula producen absorción característica a diferentes números de onda. Por lo tanto, con radiación en el rango infrarrojo (IR), se pueden determinar grupos funcionales químicos en una determinada muestra [23].

Un espectrómetro infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) consta de tres componentes básicos: una fuente, un interferómetro de Michelson y un detector.

Básicamente, el principio de funcionamiento es el siguiente:

- Un barrido en FTIR es un desplazamiento mecánico completo (ida y vuelta) de un espejo móvil de velocidad constante. La fuente de infrarrojo, de banda ancha (entre 4000 y 400 cm^{-1} en número de onda), emite radiación sobre el interferómetro.
- El haz emitido se divide en dos ramas de igual intensidad, una a través de un espejo fijo y otra a través del móvil.
- Luego se recombinan para incidir sobre la muestra y de allí al detector, en el caso en que la muestra se interponga al detector.

El espejo móvil varía el camino óptico de la radiación y para ciertas diferencias de camino, aparecen interferencias constructivas o destructivas en la recombinación de los rayos, dando un interferograma o espectro en el tiempo (donde el tiempo está referido a la posición del espejo). En el caso de no interponer una muestra, el interferograma da la intensidad de la radiación emitida en función del tiempo para todo el rango de frecuencias de la radiación.

Cuando la radiación incide sobre la muestra, parte de ella se transmite, parte se absorbe y parte se refleja. El porcentaje de radiación transmitida para cada frecuencia está dada por la ecuación (11):

$$\%T = 100\left(\frac{I_M}{I_0}\right)_\nu, \quad (11)$$

donde,

I_M : La intensidad detectada luego de atravesar la muestra.

I_0 : La intensidad de la radiación sin muestra.

Se puede representar así el %T en función de número de onda (ν), obteniendo el espectro en estudio (Espectroscopia de transmisión).

Para el análisis por espectroscopia infrarroja se utilizó un Espectrómetro Infrarrojo con Transformada de Fourier del departamento de Química de la Pontificia Universidad Católica del Perú, marca Perkin Elmer, modelo 1600, con un rango espectral entre 4000 y 400 cm^{-1} , El detector es de tipo DTGS con una ventana de KBr con una velocidad móvil del interferómetro de 0,32cm/s, con un rango límite del mismo entre -500 a 500 micrómetros.

3.1.3. Análisis térmicos

Dos de los métodos mas usados para obtener información sobre los cambios producidos durante el calentamiento de sólidos en forma de polvo son el análisis termogravimétrico (TG), basado en los cambios de masa en función de la temperatura, y el análisis térmico diferencial (ATD), basados en la medida de los cambios de energía con la temperatura [24].

3.1.3.1. La termogravimetría (TG)

Es una técnica en la cual la masa m de una muestra se mide continuamente en función de la temperatura como es representado en (12), mientras esta sometido a un programa controlado de calentamiento, representándose la masa en el eje de las ordenadas y la temperatura en el eje de las abscisas.

$$M = f(T), \quad (12)$$

donde,

M : peso de la muestra

T : temperatura

La curva típica para el análisis termogravimétrico es como se observa en la Figura 3.2

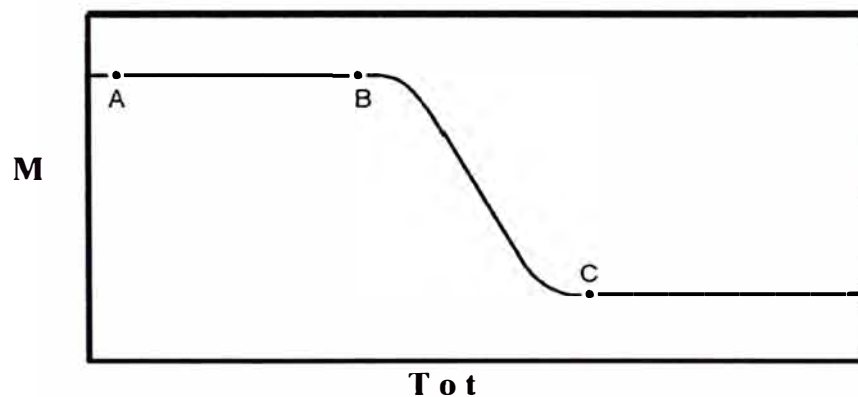


Figura 3.2 Termograma, masa en función de la temperatura o tiempo

Donde los puntos B y C de la Figura 3.2 son la temperatura inicial (T_i) y final (T_f) del proceso respectivamente.

Para el análisis termogravimétrico se utilizó un equipo de la marca Perkin-Elmer formado por una microbalanza TGS-2, un controlador de temperatura y sistema de análisis System 7/4 y una estación de datos 3700, del Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC), Argentina. El rango de temperatura permitido es de 20-1000°C, la velocidad de calentamiento puede variar entre 0,1 y 200°C/min y la cantidad de muestra puede ser entre 5 y 50mg. La sensibilidad es de 0,2µg y la pérdida de peso se da directamente en porcentaje del peso de la muestra.

3.1.3.2. El análisis térmico diferencial (ATD)

Cuando un material sufre un cambio físico de estado o reacciona químicamente, absorbe o libera calor, lo cual corresponde a cambios endotérmicos o exotérmicos correspondientes a su vez a cambios de energía térmica de la muestra o sea cambios de entalpía. La entalpía se refiere al contenido calorífico de la muestra.

Si el cambio de entalpía es negativo ($\Delta H < 0$) el sistema debe haber cedido calor al medio circundante ya que el contenido calorífico final (entalpía) es menor que la entalpía inicial y esto corresponde a un efecto exotérmico (temperatura de la muestra mayor que la temperatura del material de referencia). El caso contrario de un efecto endotérmico ($\Delta H > 0$).

Durante una reacción térmica, el sistema pasa de un estado **A** a un estado **B**; el calor desprendido o absorbido en el proceso físico o químico involucrado, realizado a presión constante (condición primordial de un ATD) se define como la disminución o el aumento de entalpía experimentado por el sistema.

$$Q = \pm(H_A - H_B) = \Delta H \quad (13)$$

Así el calor de reacción o variación de entalpía está directamente relacionado con el trabajo realizado por el sistema, lo que es equivalente a su variación de energía libre.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (14)$$

A temperaturas baja, ΔH es usualmente mas importante en la reacción térmica, mientras a temperaturas elevadas, el cambio de entropía del sistema (ΔS) llega a ser mas importante; la reacción ocurre cuando hay un decrecimiento en la energía libre del sistema ($\Delta G < 0$) lo cual demanda que ΔH sea negativo o ΔS sea positivo es decir, perdida de energía o incremento del desorden del sistema o ambos a la vez [25].

Es esta técnica se mide la diferencia de temperatura entre una muestra problema y un material de referencia inerte en función de la temperatura, encontrándose ambos también sometidos a un programa de calentamiento controlado. El diagrama resultante del ATD puede presentar picos como se muestra en la Figura 3.3, debidos a los aportes de energía (en un sentido) o bien a la liberación de energía térmica (en sentido contrario) como consecuencia de los procesos endotérmico o exotérmico respectivamente, que puedan tener lugar en la muestra con el incremento de la temperatura.

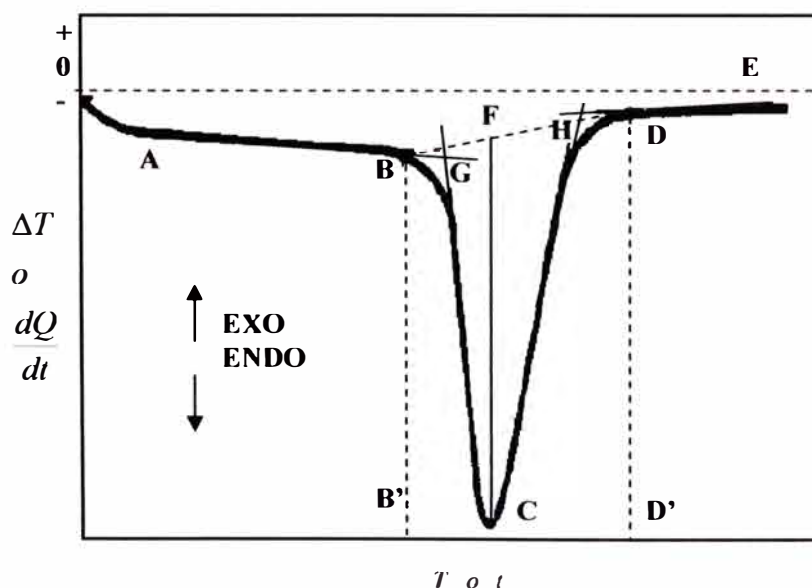


Figura 3.3 Curva térmica diferencial

De la Figura 3.3 se puede identificar los siguientes puntos:

- Línea base (AB).
- Pico (BCD): Anchura (B'D'); Altura (CF); Área (entre BCDB).
- Temperatura inicio de la transformación: punto G.
- Temperatura final de la transformación: punto H.

El área de los picos esta relacionada con la masa de la muestra y la entalpía del proceso según Mackenzie [26], y se expresa de la siguiente manera:

$$A = \int_1^2 \Delta T dt = - \frac{Gm\Delta H}{k} - k' m \Delta H \quad (15)$$

Donde:

A: área del pico

G: factor de calibración que depende de la geometría de la muestra

m: masa de la muestra

ΔH : entalpía del proceso físico o químico (signo positivo en procesos endotérmicos y negativo en exotérmicos)

k: constante relacionada con la conductividad térmica de la muestra

k': es una constante para una especie dada

Controlando variables tales como la velocidad de calentamiento, el tamaño de las partículas de la muestra y la ubicación del termopar, la ecuación (15) permite determinar entalpías conociendo m y k'.

El equipo utilizado para las medidas de análisis térmico diferencial es de la marca Perkin-Elmer, modelo DTA 7. Este instrumento es controlado por una PC y opera con el diseño de flujo de calor. Tiene la posibilidad de utilizar hasta ocho rampas de temperatura para el estudio de reacciones endo y exotérmicas.

Consiste en un horno de alta temperatura con dos portamuestras gemelos e igualmente cargados de la muestra de referencia y el problema. Los componentes fundamentales del sistema son los termopares de Pt y Pt/Rh que se utilizan para evaluar las temperaturas de la muestra y del material de referencia y por lo tanto, la señal diferencial de temperatura ΔT .

3.2. Procedimiento Experimental

3.2.1. Procedimiento para purificar arcilla:

Se pesaron 50 g de arcilla y fueron agregados lentamente a un vaso que contiene 2 litros de agua destilada que esta en constante agitación para eliminar los grumos que son formados al momento de añadir la arcilla. La agitación se mantuvo por 30 min.

Luego la suspensión fue llevada a una probeta de 2 litros, como se muestra en la Figura 3.4, y después de unas 22 horas se separaron los primeros 32cm, asegurando obtener fracciones menores de $2\mu\text{m}$. Posteriormente se volvió a rellenar con agua y repetir el proceso hasta que la fracción a recoger estuviese lo suficientemente clara (con poco mineral arcilloso).

El mineral arcilloso recogido de la probeta fue depositado en una bandeja y llevado a una estufa a 50°C hasta que se secó totalmente aproximadamente en 20 horas.

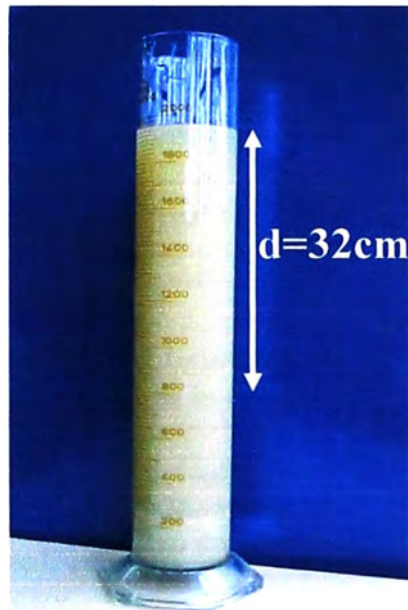


Figura 3.4 Purificación de la arcilla; d: distancia donde se encuentran las partículas menores a $2\mu\text{m}$.

3.2.2. Método de la esponja polimérica

Esta técnica fue descrita por primera vez en una patente en 1963 por Schwartzwalder y Somers [27].

La técnica consiste en preparar una dispersión cerámica (se utilizó arcilla purificada en polvo) y agregando aditivos para lograr una determinada viscosidad. Luego la suspensión es impregnada en la esponja de poliuretano, para luego ser secada y llevada a un tratamiento térmico adecuado donde son eliminados los aditivos y la esponja, quedando como resultado un material poroso que replica la estructura de la esponja utilizada. El proceso de la esponja polimérica se resume en varios pasos, los cuales se muestran en el siguiente diagrama de la Figura 3.5.

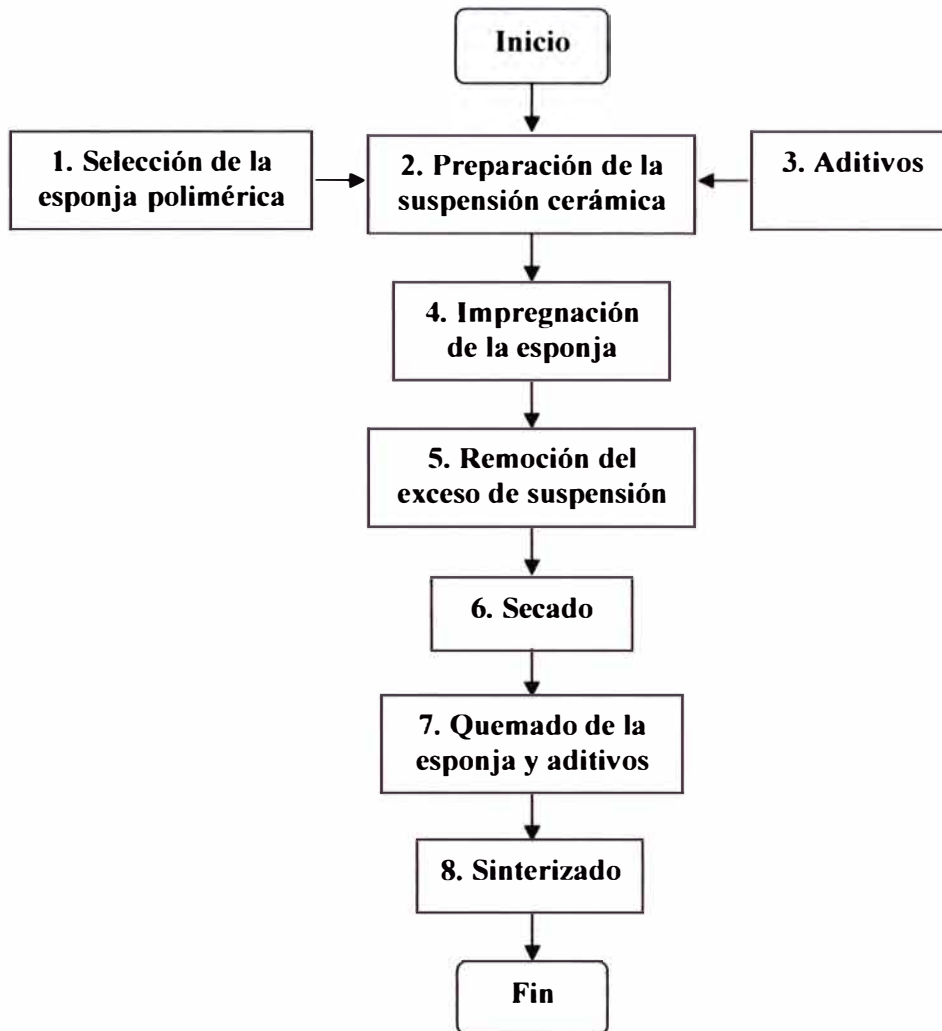


Figura 3.5 Diagrama de flujo de proceso de la esponja polimérica.

A continuación se describen cada uno de los pasos del método de la esponja polimérica:

3.2.2.1. Selección de la esponja polimérica

Existe una gran variedad de materiales de esponjas con celdas abiertas, adecuadas para procesar cerámicos reticulados. El tamaño de poro de la esponja utilizada determina el

tamaño de poro del producto final sinterizado. Otra consideración que se debe tomar en cuenta al momento de seleccionar la esponja es la resiliencia o habilidad para recobrar su forma original después de la impregnación.

La esponja debe gasificar a una temperatura inferior a la requerida para el sinterizado del cerámico final. Algunos materiales que satisfacen tal requerimiento son: Poliuretano, celulosa, cloruro de polivinilo, poliestireno y látex. La baja temperatura de ablandamiento para el poliuretano lo hace particularmente atractivo como material de esponja.

3.2.2.2. Preparación de la suspensión cerámica

La suspensión básica es hecha de partículas cerámicas finamente dispersas, en un medio líquido dispersante (por lo general agua) y aditivos. Las partículas cerámicas escogidas dependen de la aplicación particular y las propiedades deseadas del producto final. Por ejemplo, para filtros para metal fundido, la cerámica escogida deberá poseer propiedades como resistencia al ataque químico y resistencia mecánica a temperaturas elevadas.

Algunos ejemplos de partículas cerámicas usadas para fabricar cerámicos reticulados para una variedad de aplicaciones son: zirconia, mulita, sílice, alúmina, magnesita, titania y arcillas calcinadas.

3.2.2.3. Aditivos

Los aditivos que normalmente son agregados a la suspensión cerámica son los aglomerantes, los defloculantes y antiespumantes.

a.- Aglomerante

El aglomerante es un aditivo que modifica las propiedades reológicas, proporciona adhesión de partículas y resistencia de los cuerpos en verde. Se adiciona a la suspensión para prevenir su colapsado durante la sinterización. Pueden ser orgánicos o inorgánicos. La adición de un aglomerante a la suspensión cerámica proporciona ciertas funciones como las siguientes [28]:

- Incrementa la viscosidad de la suspensión cerámica.
- Con el tipo y concentración del aglomerante se pueden controlar las propiedades reológicas de la suspensión.
- Proporciona resistencia al producto en verde (cuando se seca la muestra) antes del densificado por sinterización.

Una propiedad importante de la suspensión cerámica que proporcionan los aditivos aglomerantes es la tixotropía. Cuando la esponja polimérica es impregnada con la suspensión cerámica, ésta debe ser lo suficientemente fluida para impregnar perfectamente a la esponja y posteriormente poseer la viscosidad suficiente para mantener las partículas cerámicas adheridas a la estructura de la esponja.

b.- Defloculante

La función de agregar defloculante es, obtener una barbotina o suspensión cerámica con un contenido más alto de sólidos que líquido. La adición de agentes defloculantes es para formar una doble capa alrededor de cada partícula para estabilizar la suspensión y alcanzar densidad máxima.

Las variables que intervienen en el proceso de defloculación son:

- La calidad del agua empleada en el proceso.
- El material cerámico con la cual es preparada la suspensión cerámica, el tamaño de partícula, su pureza, etc; son las que delimitan las condiciones de la barbotina obtenida y el consumo de defloculante.

c.- Antiespumante

Son adicionados para prevenir el espumamiento o burbujas de aire en la suspensión cerámica.

La preparación de la suspensión cerámica fue realizada de la siguiente manera:

En un recipiente es depositado agua destilada a temperatura ambiente la cual es agitada con un mezclador, luego poco a poco se añadió arcilla purificada para evitar los grumos que se forman al estar en contacto con el agua. Una vez que se ha obtenido una suspensión preferentemente sin grumos, con un gotero se añadió el defloculante y posteriormente con una espátula el aglomerante, se agitó por unos minutos más para obtener una suspensión adecuada para la impregnación de la esponja, tal como se observa en la Figura 3.6.

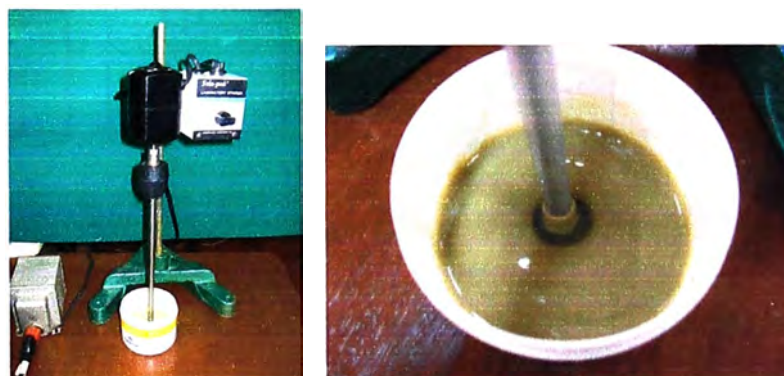


Figura 3.6 Preparación de la suspensión cerámica.

3.2.2.4. Impregnación de la esponja

Una vez seleccionada la esponja polimérica y preparada la suspensión cerámica, se procede a impregnar la esponja con la suspensión, esto se realiza por medio de sucesivas operaciones de compresión-expansión manual, con el objetivo de expulsar el aire contenido inicialmente en la esponja y su reemplazo por la suspensión cerámica.

Para la impregnación se cortaron esponjas de poliuretano de diferentes formas tales como rectangulares de, dimensiones 35x15x5mm y cilíndricas, de diámetro 28mm y altura de 20mm, después de conseguir una suspensión cerámica óptima, se paso a la impregnación de las esponjas, sumergiéndola con sucesivas operaciones de compresión-expansión manual como es mostrado en la Figura 3.7. Con esto se buscó la expulsión del aire contenido inicialmente en la esponja y ser reemplazado por la pasta viscosa. El proceso de compresión-expansión se repite las veces requeridas para obtener una mayor o menor densidad del producto final. Luego de que las esponjas han sido impregnadas se eliminó el exceso de pasta con una espátula.

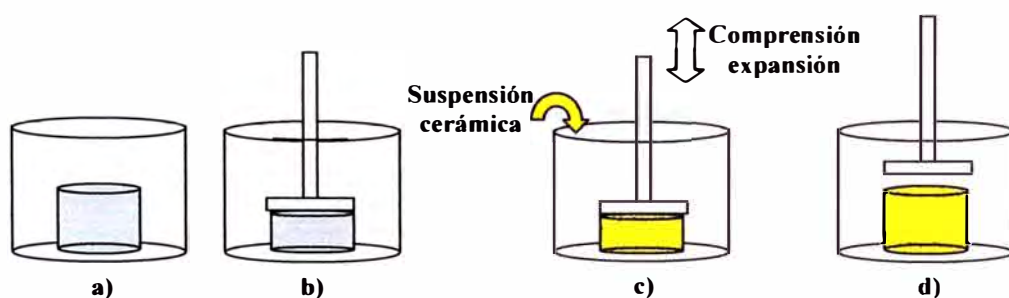


Figura 3.7. Impregnación de la esponja. a) Esponja antes de la impregnación, b) Compresión de la esponja sin suspensión cerámica, c) Vaciado de suspensión con la esponja comprimida y d) Expansión de la esponja dentro de la suspensión.

3.2.2.5. Remoción del exceso de suspensión de la esponja

Luego de impregnar la esponja, el siguiente paso es remover del 25% al 75% de la suspensión cerámica de la esponja. La técnica para este paso puede variar desde un proceso de compresión simple entre dos placas de madera, hasta métodos avanzados tales como centrifugación.

3.2.2.6. Secado

Después de remover el exceso de suspensión, la esponja impregnada es secada para depositar las partículas en la esponja. Este paso puede efectuarse a temperatura ambiente o en un horno de baja temperatura. Cuando la esponja se seca a temperatura ambiente tarda en secarse de 8 a 24 horas, mientras que en un horno, a temperatura menor de 100 °C, tarda en secarse de 15 minutos a 6 horas, esto también depende del material cerámico con el que se ha preparado la suspensión cerámica.

Las esponjas impregnadas se colocan sobre un vidrio plano y se las dejó secar a temperatura ambiente, durante 24 horas como se muestra en la Figura 3.8.



Figura 3.8 Secado de las esponjas.

3.2.2.7. Quemado de la esponja polimérica

La temperatura escogida, depende de la temperatura a la cual el material de la esponja se descomponga o gasifique así como también de la temperatura en la cual los aditivos son eliminados. Un calentamiento lento y controlado hasta la temperatura deseada es un punto importante en este paso para evitar el colapsado de la estructura reticulada. Este paso puede combinarse con el paso final de sinterización, sin embargo en la mayoría de los casos, el quemado y el sinterizado se realizan por separado.

3.2.2.8. Sinterizado del cerámico

El paso final es la densificación del cerámico por sinterización. En este paso, el calentamiento controlado es importante para prevenir el colapsado del cerámico. Las variables de la etapa de la sinterización, son la temperatura, el tiempo, la atmósfera del horno y las velocidades de calentamiento y de enfriamiento.

La sinterización consiste en calentar el cuerpo en verde a una temperatura inferior a su punto de fusión aproximadamente de $2/3$ a $4/5$ de la temperatura de fusión durante el tiempo suficiente para que las partículas se suelden y el componente resultante adquiera resistencia mecánica. Un esquema de la sinterización se muestra en la Figura 3.9.[29]

Durante el sinterizado pueden observarse dos etapas, en la primera, se da un crecimiento y densificación de los puentes de enlace, los poros se encuentran interconectados; y en la segunda, los poros son aislados luego de su coalescencia.

Los resultados del sinterizado dependen directamente del material del polvo, así como del tamaño y forma de las partículas. Al final del sinterizado el cuerpo sufre una contracción como resultado de la reducción del tamaño de los poros.

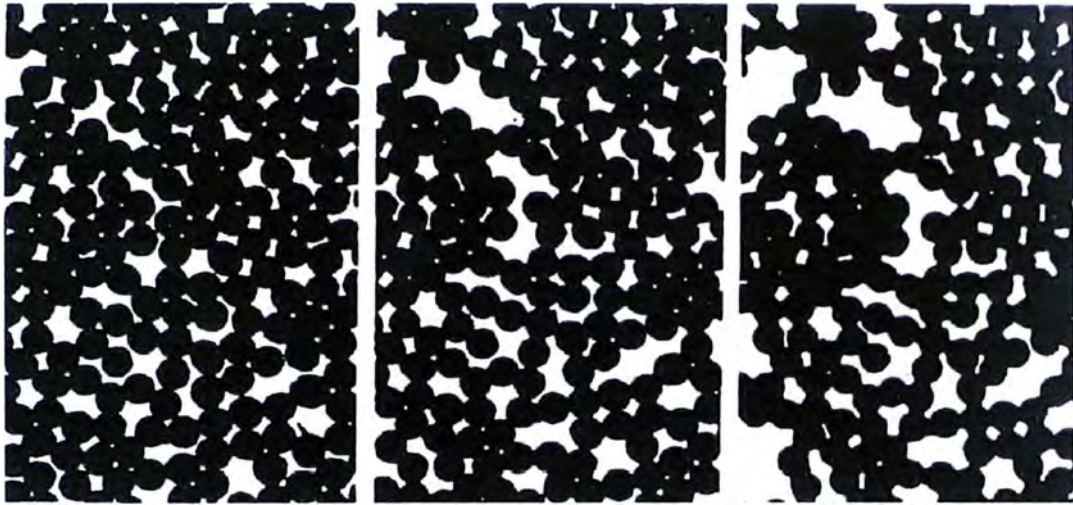


Figura 3.9 Etapas de la sinterización: a) antes del sinterizado, b) crecimiento y densificación de los puentes de enlace, los poros se encuentran interconectados, c) poros son aislados luego de su coalescencia.

3.2.3. Sistema de activación

Para realizar la activación de los filtros porosos, se diseñó el sistema que se muestra en la Figura 3.10.

En la Figura 3.10 se muestra un diagrama del sistema de activación. El filtro se colocó en una columna de vidrio con dos tapas de teflón para la entrada y salida de ácido respectivamente. La columna es calentada por medio de un flujo de aceite caliente que circula por la camiseta de vidrio que rodea la columna. Debido a la alta corrosividad del ácido se usaron mangueras siliconadas de alta resistencia.

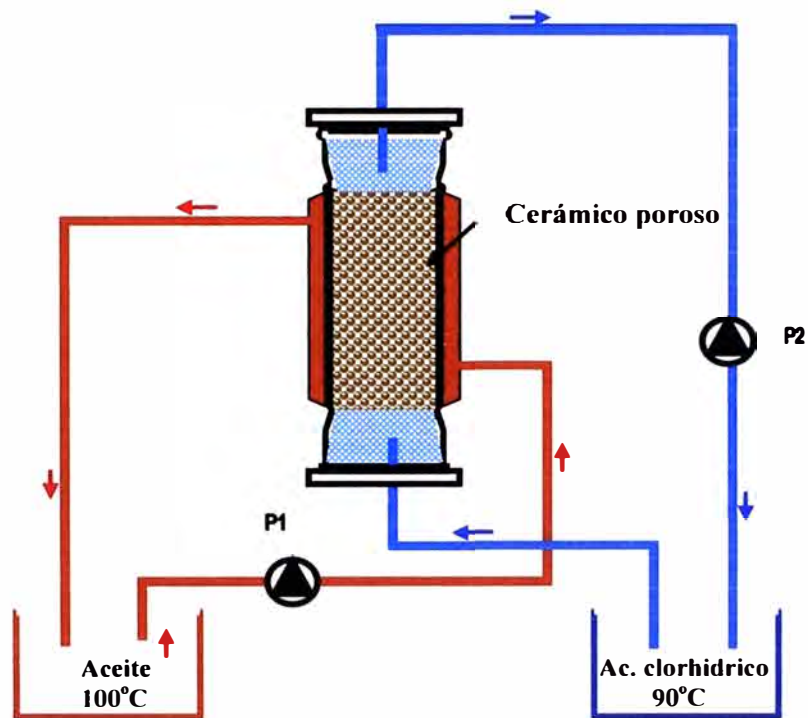


Figura 3.10 Sistema de activación para los cerámicos porosos.

3.2.4. Proceso de activación

Una vez montado el sistema de activación el proceso fue el siguiente:

Los filtros fueron puestos en contacto con solución de ácido clorhídrico fluyendo a una concentración determinada y a una temperatura de 90°C, mediante una bomba peristáltica P2 y para mantener la temperatura de 90°C, se utilizó aceite a 100°C el cual se hizo circular mediante una bomba P1. Estas temperaturas dependen de las velocidades que se asignan a las bombas peristálticas.

Este tratamiento fue hecho por 2 horas y luego de esto, los filtros fueron lavados para la eliminación de cloruros y llevados hasta un pH 3, luego fueron secados a 50°C durante 16 horas, para después ser probados como adsorbentes de contaminantes.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1. Difracción de Rayos X

Por la técnica de DRX se identificaron los distintos minerales presentes en la arcilla, en el análisis del difractograma de la Figura 4.1 se encuentra que los picos corresponden, a una arcilla esmectita de tipo montmorillonita, que a partir de la ecuación de Bragg se calculó el espacio basal d_{001} que tiene un valor de 15 \AA , que es la distancia de separación que hay entre una lámina y otra.

También se observa un pico agudo en 61.797° cuya distancia interplanar d_{060} es 1.5 \AA , que es característico de una montmorillonita dioctaédrica. Además el difractograma nos muestra la presencia de otros minerales como impurezas que son: muscovita, cristobalita y cuarzo.

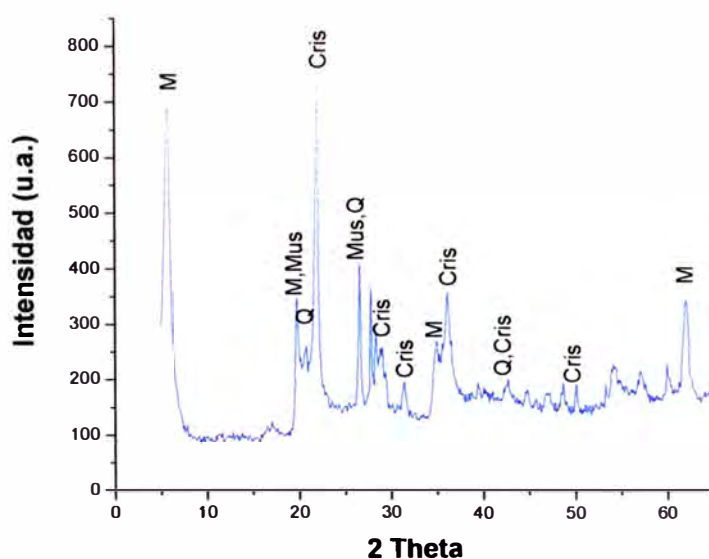


Figura 4.1 Difracción de Rayos X de la arcilla.

En la Tabla 4.1 se dan los valores 2 theta y los valores de las distancias interplanares de los distintos minerales presentes en la arcilla.

Tabla 4.1 Minerales y sus distancias interplanares.

Mineral	Posición de Reflexiones Principales	
	2 theta	d (Å)
Montmorillonita (M)	5.887	15
	17.688	5.01
	19.712	4.5
	34.742	2.58
	61.797	1.5
Muscovita (Mus)	8.916	9.91
	19.757	4.49
	24.503	3.63
	26.75	3.33
Cristobalita (Cris)	21.984	4.039
	28.438	1.136
	31.461	2.487
	36.079	2.841
Cuarzo (Q)	20.86	4.255
	26.64	3.343
	50.139	1.818
	67.74	1.382

4.2. Análisis Térmico

Mediante los análisis térmicos se obtuvo información sobre la composición y estabilidad térmica de la arcilla, ya sea en función de los cambios de peso experimentados por efecto de la temperatura (análisis termogravimétrico), o por el tipo de proceso energético (endo o exotérmico) involucrado en cada temperatura (análisis térmico diferencial), estos análisis se llevaron a cabo en el intervalo de 20 a 1000°C.

4.2.1. Análisis Termogravimétrico (ATG)

Como puede apreciarse en el termograma de la Figura 4.2, se notan dos zonas de pérdida de masa; la primera entre 90 y 156°C que corresponde a la pérdida de agua entre las láminas y la superficie externa de la arcilla, y al agua interlaminar que se encuentra coordinada a los cationes de cambio, esto ocurre hasta aproximadamente los 320°C. La forma y extensión de la gráfica de esta primera pérdida de agua está relacionada con la naturaleza de los cationes de cambio y por lo tanto con la fuerza de unión entre el agua y el catión, en función del radio y de la carga iónica.

Cuando la montmorillonita contiene sodio existe un ligero corrimiento de este primer salto hacia temperaturas menores (aprox. 150°C), atribuidos al catión sodio en la arcilla. La segunda pérdida se produce entre 470 y 715°C correspondiente a la pérdida de agua reticular procedente de los OH (deshidroxilación de la estructura) de las láminas arcillosas [30], y a mayores temperaturas se produce la pérdida de la estructura cristalina y la formación de otras fases.

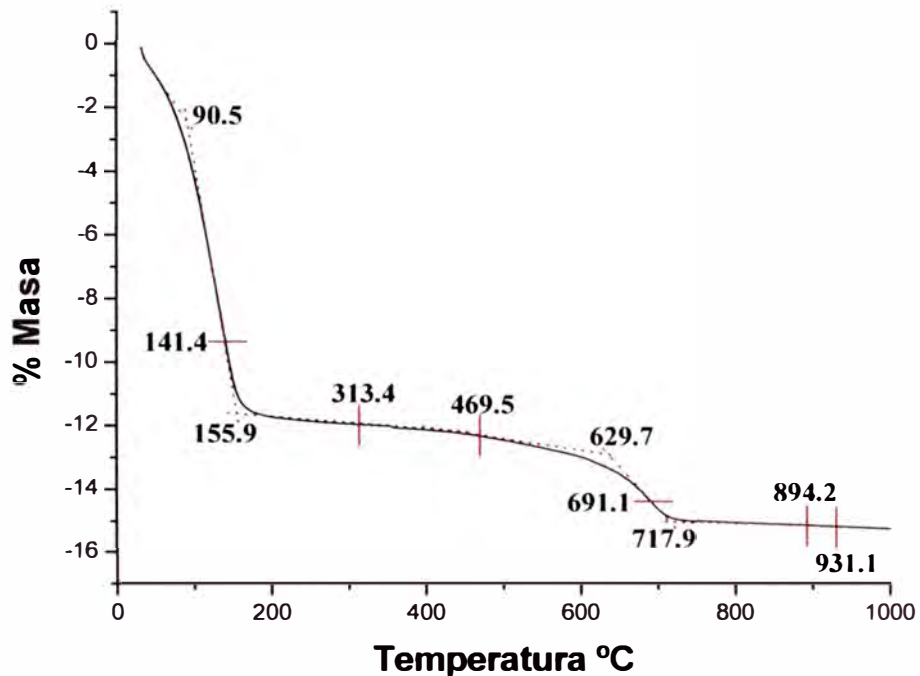


Figura 4.2 Curva termogravimétrica de la arcilla.

4.2.2. Análisis Térmico Diferencial (ATD)

En el análisis térmico diferencial de la montmorillonita Figura 4.3, se observa que entre 100 y 250°C aparece un pico endotérmico correspondiente al agua adsorbida intercalada entre las láminas y el agua coordinada a los cationes de intercambio. La forma y la posición del pico dependen tanto de la naturaleza del catión adsorbido como del mineral arcilloso. La presencia de Na y K dan un único pico mientras que Ca y Mg dan un pico doble o triple [31]. Por lo tanto se confirma que la arcilla montmorillonita posee cationes Na. Entre 460 y 717°C tiene lugar un pico endotérmico debido a la pérdida de hidroxilos estructurales. En la montmorillonita rica en hierro, el pico aparece cerca de 500-550°C, mientras que en la montmorillonita sin hierro el pico aparece a 700°C [32]. La arcilla estudiada presenta un pequeño pico endotérmico de ~ 700°C que indica una baja cantidad de hierro.

La pérdida de los hidróxidos hasta 717°C o 800°C aproximadamente ocasiona la destrucción de las esmectitas trioctaédricas pero no de las dioctaédricas [33]. A temperaturas mayores a 800°C hay un pico doble, endo-exotérmico cuyos máximos están cerca de 894°C y 930°C respectivamente, el pico exotérmico nos indica la destrucción de la estructura de la esmectita y la formación de otras estructuras.

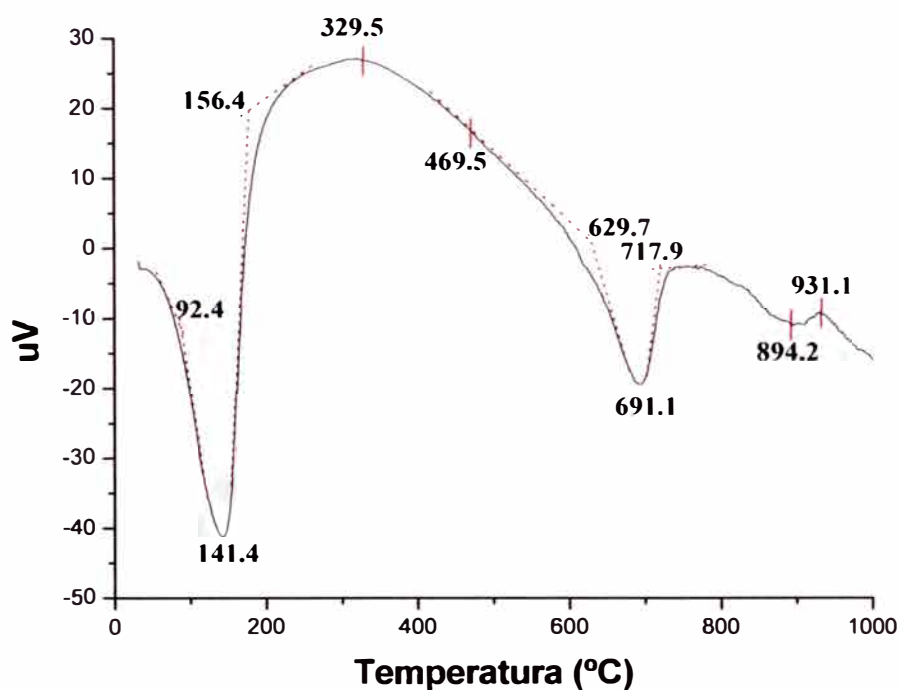


Figura 4.3 Curva de análisis térmico diferencial de la arcilla.

4.3. Espectroscopia Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

A la muestras de arcilla se le realizó la identificación de los grupos superficiales por espectroscopia infrarroja. Del espectro infrarrojo de la Figura 4.4, se aprecia la banda de vibración a 3626 cm^{-1} que corresponde a los enlaces de hidrógeno del agua interlamina, con los oxígenos superficiales; así mismo la banda de vibración a 1637 cm^{-1} corresponde

a los enlaces de H-O-H del agua adsorbida. La banda de vibración a 3439cm^{-1} corresponde a los enlaces H-O-H y a la superposición del agua adsorbida, el cual se podría ubicar en las zonas externas o espacios interlaminares de la arcilla.

Las bandas Si-O encontradas en 468cm^{-1} , 795cm^{-1} y 1093cm^{-1} corresponden al óxido de silicio amorfo. Las vibraciones de tensión del enlace Si-O-Si de la capa tetraédrica aparece a 1038cm^{-1} y las vibraciones de deformación de Si-O-Al a 523cm^{-1} . Las vibraciones a 913cm^{-1} corresponden a los enlaces Al-OH-Al de la capa octaédrica y la banda a 854cm^{-1} correspondiente a los enlaces AlMgOH [34].

En la Tabla 3.2 muestra un resumen las bandas de vibración pertenecientes a la arcilla utilizada.

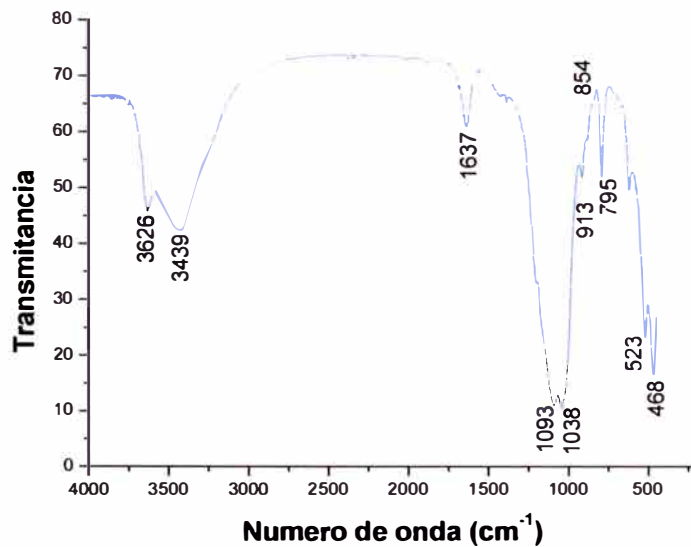


Figura 4.4 Espectro Infrarrojo de la muestra de Arcilla.

En la Tabla 4.2 se resumen las bandas de vibración y sus respectivos enlaces, de la arcilla utilizada [35].

Tabla 4.2 Resumen las bandas de vibración de la arcilla.

Número de Onda (cm ⁻¹)	Tipo de Vibración	Enlace
468	Deformación	Si-O-Si/Si-O
525	Deformación	Si-O-Al
795		Si-O
854	Deformación	Mg-Al-OH mont.
913	Deformación	Al ₂ -OH mont.
1038	Tensión	Si-O-Si
1093		Si-O mont.
1637	Deformación	Adsorción H ₂ O
3439		Interlaminar H ₂ O
3626	Deformación	OH (Ads. H ₂ O)

4.4. Prueba de hinchamiento

Para esta prueba se pesó 1g de arcilla seca y tamizada, y se agregó lentamente pequeñas cantidades de la arcilla a una probeta graduada de 100ml que contenía agua destilada hasta llevar al enrase de 100ml, de tal manera que la cantidad agregada se dispersó correctamente. Se dejó reposar por 24 horas y se registró la diferencia de alturas de la suspensión de arcilla al inicio y al final de la prueba tal como se muestra en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3 Prueba de hinchamiento de la arcilla.

Muestra	h _(inicial) (cm.)	h _(final) (cm.)	Capacidad de hinchamiento
Arcilla natural	1	3,2	2,2 veces

4.5. Medida del pH de la arcilla

Para determinar el pH de la arcilla, se pesaron 2g de arcilla seca y tamizada, y se disolvieron en agitación constante hasta formar una suspensión estable con 100ml de

agua destilada. Para medir el pH se utilizó un pHmetro Hanna modelo Woonsocket RI 02895. El resultado obtenido se muestra en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4 Valor de pH y de la temperatura de la arcilla.

Muestra	Arcilla natural
pH	8,77
Temperatura (°C)	24°C

4.6. Humedad relativa

Para determinar la humedad relativa de la arcilla se pesaron 3g de ésta para luego colocarla en un crisol y se calentó en una estufa a 105°C durante 2 horas para determinar el peso de muestra seca (ensayo realizado por duplicado). Para el cálculo de la humedad relativa se aplicó la siguiente expresión:

$$\%H = \frac{P2 - P3}{P2 - P1} * 100$$

Donde:

P1: peso del crisol

P2: peso del crisol + muestra

P3: peso del crisol + muestra seca

Los resultados se muestran en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5 Humedad relativa de la arcilla.

Muestra	Ensayo1 (%H)	Ensayo2 (%H)	Promedio (%H)
Arcilla natural	13,00	13,58	13,29

4.7. Capacidad de intercambio catiónico

Para realizar este ensayo se utilizó el método estándar para la determinación del índice del Azul de Metileno para la arcilla (norma ASTM C 837-99). Se pesaron 2g de arcilla seca y se adicionaron 300ml de agua destilada, se agitó hasta obtener una suspensión uniforme y se midió el pH. Se adicionó ácido sulfúrico 0,1N hasta obtener una suspensión en el rango de 2,5-3,8.

Posteriormente, se le agregó lentamente la solución de azul de metileno (5ml) sobre la gota de la suspensión depositada sobre papel filtro. Se observó la formación de un halo celeste alrededor de la gota, que indica el punto final.

Para calcular la capacidad de intercambio catiónico se procedió como sigue:

$$CCC = \frac{0,01 * V}{2} * 100$$

Donde:

CCC: capacidad de intercambio catiónico en meq/100g de arcilla.

V: mililitros de solución de azul de metileno requeridos para la titulación.

El resultado para la determinación de la capacidad de intercambio catiónico (CCC) se muestra en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6 Valor de la CCC de la arcilla.

Muestra	CCC (meq/100g arcilla)
Arcilla natural	90

4.8. Defloculación de arcilla

El proceso de defloculación de la arcilla consistió en obtener una suspensión de arcilla en agua con un contenido de sólido alto, pero a la vez con una viscosidad baja. Para conseguir este objetivo se aprovechó la físico-química del sistema coloidal arcilla + agua, introduciendo un aditivo defloculante que modifica las propiedades eléctricas del coloide.

En este trabajo se utilizó como defloculante al Poliacrilato de Sodio (Sokalan A5) que es un líquido transparente y viscoso. En el **Anexo I** se dan mas detalles de las propiedades del defloculante.

Para hallar la curva de defloculación se preparó una suspensión coloidal con arcilla purificada mas agua destilada, estos fueron puestos en un recipiente y llevados a un mezclador para eliminar los grumos y tener una suspensión homogénea. Luego, con un gotero se agregó el defloculante y se mezcló por unos 5 minutos más. Después se midió la viscosidad, con un viscosímetro Hann 32 (**ver Anexo II**).

Los resultados obtenidos son mostrados en la Tabla 4.7 y la curva de defloculación es mostrada en la Figura 4.5.

Tabla 4.7 Valores de la viscosidad al agregar el defloculante.

Sokalan A5 (ml)	Viscosidad (cps)
1,38	104
1,62	100
1,72	99
1,78	95
1,85	92
1,92	98
1,95	105
2,08	111
2,54	124

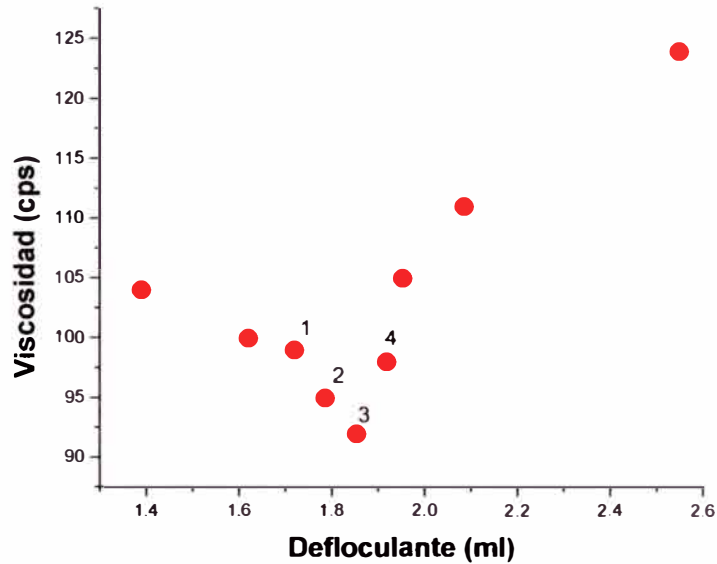


Figura 4.5 Curva de defloculación de la arcilla.

4.9. Aglomeración de arcilla

Como aglomerante se utilizó el Carboximetil Celulosa de Sodio (CMC), que es un polímero derivado de la celulosa y soluble en agua. Físicamente es un polvo blanco. Para conocer más sobre las especificaciones del aglomerante ver el **Anexo III**.

Para observar el comportamiento de este aditivo con las partículas de arcilla, se preparó una suspensión coloidal de arcilla purificada mas agua destilada, estos fueron puestos en un recipiente y llevados a un mezclador para eliminar los grumos y tener una suspensión homogénea. Luego con una espátula se agregó el aglomerante y se mezcló por unos 5 min más, y se midió la viscosidad, con un viscosímetro Hann 32. Los resultados obtenidos son mostrados en la Tabla 4.8 y la curva es mostrada en la Figura 4.6.

Tabla 4.8 Valores de la viscosidad al agregar el aglomerante.

Aglomerante (g.)	Viscosidad (cps)
0,102	40
0,205	42
0,307	48
0,410	51
0,512	56
0,615	59

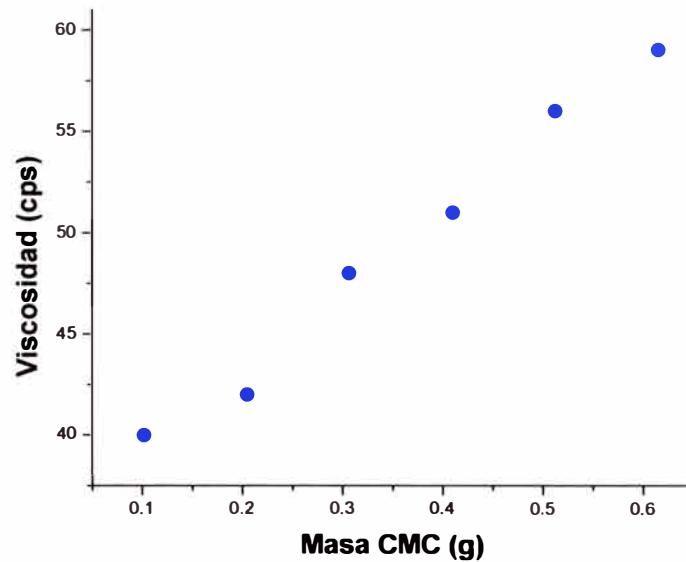


Figura 4.6 Comportamiento de la viscosidad de la arcilla al agregar el aglomerante.

4.10. FTIR de la arcilla activada

En la Figura 4.7 se muestran los espectros IR de la arcilla purificada (muestra en polvo), del cerámico poroso sin activar y del cerámico poroso activado estos dos últimos fueron analizados moliendo el cerámico.

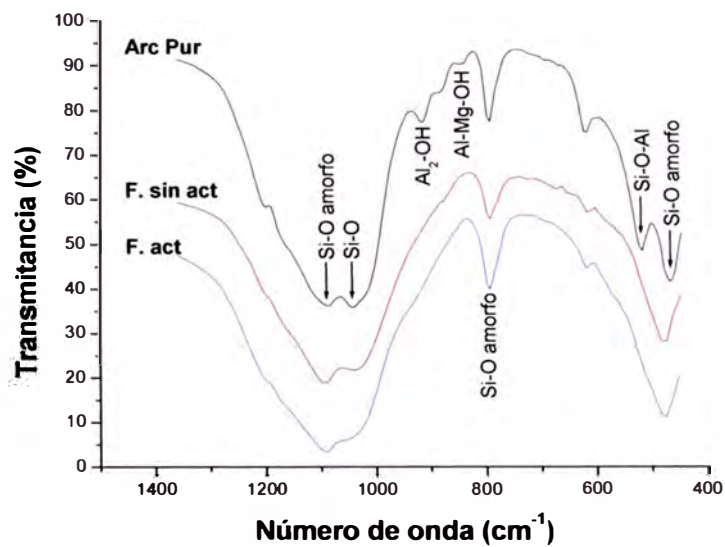
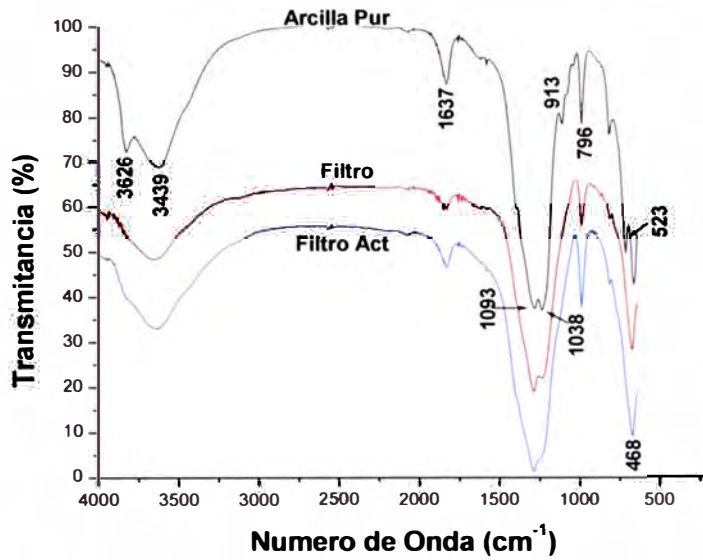


Figura 4.7 Espectro IR, en dos rangos distintos de las muestras analizadas en polvo (Arc. Pur =arcilla purificada, F. sin act = filtro sin activar, F. act = filtro activado)

4.11. Resistencia mecánica

Para estudiar la, resistencia mecánica de los filtros porosos obtenidos, se hicieron pruebas de compresión uniaxial, obteniendo las curvas de tensión-deformación que se muestra en la Figura 4.8. En esta se aprecia un primer tramo de deformación elástica que lleva hasta un valor máximo de deformación, este máximo varía con la cantidad de defloculante que se le añade a la suspensión cerámica para preparar los filtros porosos. A medida que se aumenta el defloculante aumenta la resistencia mecánica. En la Tabla 5.2 se pueden apreciar los valores de defloculante agregado a la suspensión cerámica así como los esfuerzos que pueden soportar los cerámicos porosos con sus respectivas deformaciones.

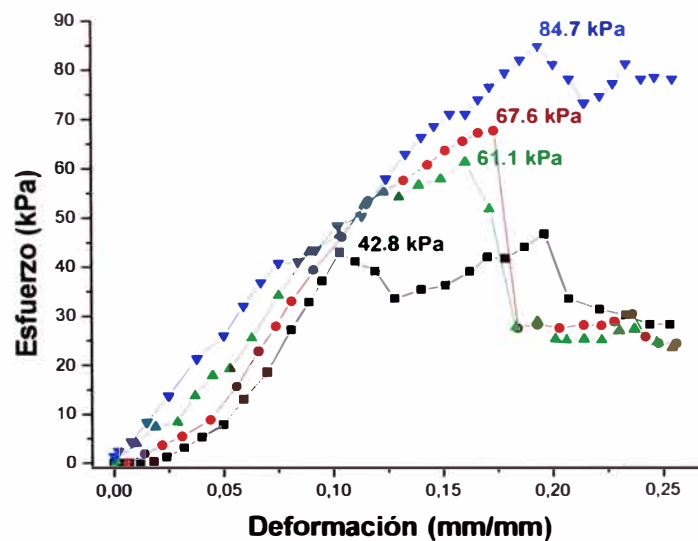






Figura 4.8 Curvas de esfuerzo-deformación de los cerámicos porosos

En la Tabla 4.9 se indica la composición de la mezcla coloidal con que se fabricaron los filtros, indicando cantidades de defloculante (sokalan A5)

Tabla 4.9 Valores de esfuerzo al agregar defloculante

Poliacrilato de Sodio (ml.)	Esfuerzo (kPa)	Deformación
 0,29	84,7	0,193
 0,26	67,6	0,173
 0,23	61,1	0,159
 0,19	42,8	0,103

4.12. Adsorción de colorantes en los filtros porosos

Como se mencionó anteriormente la activación ácida aumenta la adsorción de la arcilla y mediante el sistema de activación se activaron los cerámicos porosos con ácido HCl a diferentes concentraciones como 1, 2, 4, 6 y 8 N. Las pruebas de adsorción se realizaron con el colorante Rojo 80 al cual se le añadió diferentes cantidades de sal para simular las características de un efluente textil. Los cerámicos porosos que se utilizaron pesaban entre 1,5 y 1,6 g, y la cantidad de colorante fue de 46ml.

En la Figura 4.9 se observa la capacidad de adsorción del colorante, “q” que representa la cantidad de mg de colorante adsorbido por g de arcilla. Se puede notar que la solución que contiene 30 g. de sal es mas retenida en el filtro poroso, el cual fue activado a 2N con HCl durante 2 horas.

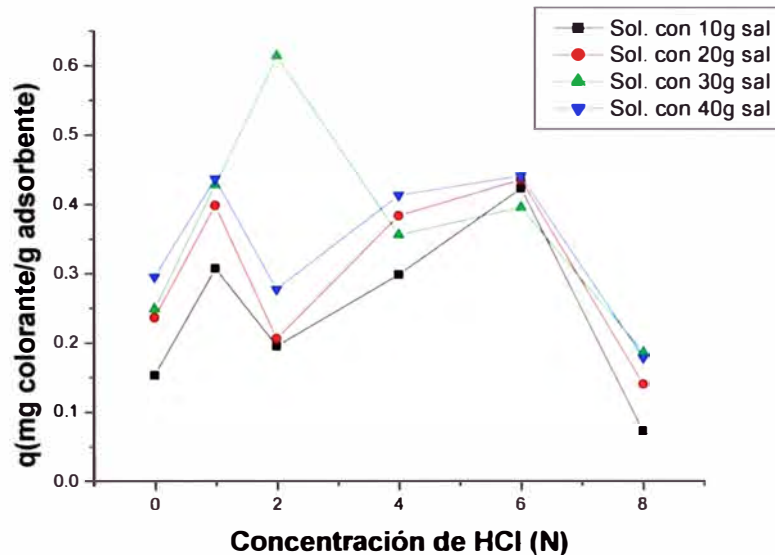


Figura 4.9 Efectos en la retención de colorante (Rojo 80), cuando los filtros porosos son activados a diferentes concentraciones de HCl

4.13. Adsorción de colorantes a diferentes Temperaturas

Para comprobar que a elevadas temperaturas la arcilla sufre transformaciones en su estructura que la hace perder su capacidad de adsorción, se aumentó la temperatura final que se le da a los filtros para conformarlos. Luego fueron activados con HCl a 2N y se realizaron las pruebas de adsorción con el colorante Rojo 80 que tiene 30g de sal (estos resultados fueron obtenidos anteriormente). Para esto, los filtros que se utilizaron pesaban entre 1,5 y 1,6g., y la cantidad de colorante fue de 46ml.

En la Figura 4.10 se puede apreciar que cuando la temperatura es mayor que 600°C el filtro retiene menos colorante a pesar que ha sido activado. Los filtros que son hechos a temperatura menores de 600°C no presentan buena resistencia mecánica y se disgregan al estar en contacto con el fluido.

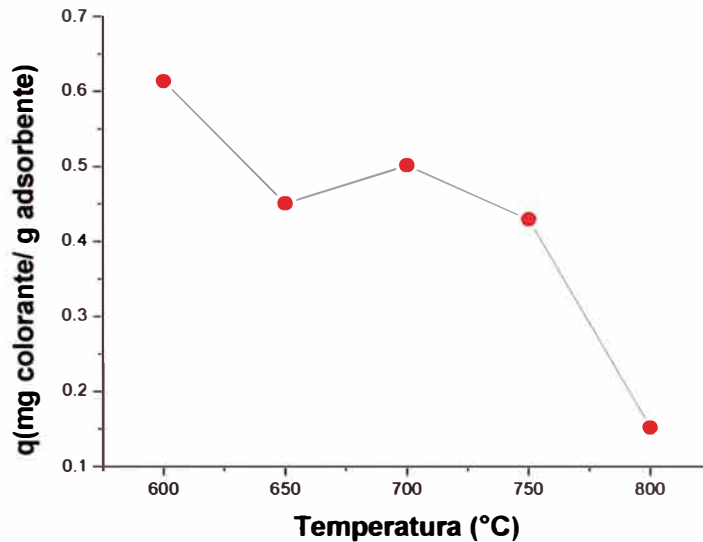


Figura 4.10 Efecto en la temperatura final del cerámico poroso, para la retención de colorante (Rojo 80).

4.14. Absorbancia de los colorantes

Para evaluar el efecto de adsorción de los filtros activados frente a diferente colorantes, se realizaron pruebas de adsorción con tres tipos de soluciones, la solución de colorante rojo 80, la solución de azul de metileno y un efluente textil real. En los tres casos el peso total de los filtros fue de 6,4g., y el volumen total utilizado para los tres tipos de colorante fue 210ml.

En la Figura 4.11 se observa la absorbancia de las soluciones coloreadas que pasa por los cerámicos porosos en función del tiempo, es notoria la diferencia en la rapidez de adsorción en los diferentes tipos de soluciones. La molécula del colorante rojo 80 es bastante grande en comparación con el del azul de metileno y por lo tanto su eficiencia de adsorción es menor, si embargo para un efluente real, la rapidez y cantidad de colorante adsorbido es notable.

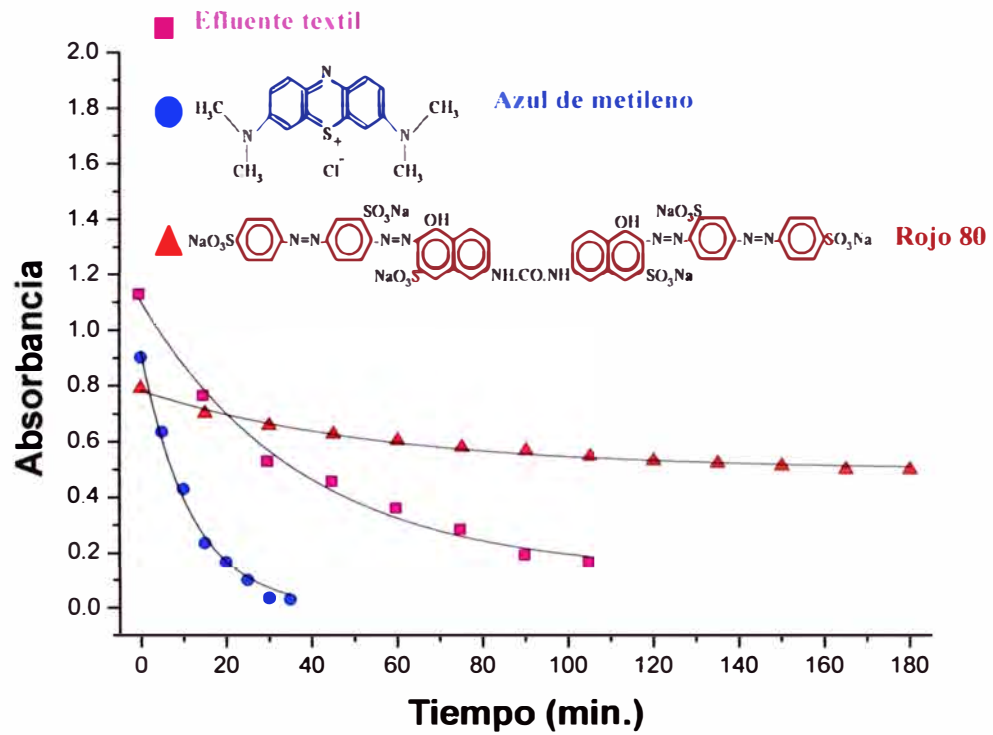


Figura 4.11 Retención de dos colorantes y una muestra de efluente en los cerámicos porosos.

CAPÍTULO 5

DISCUSIONES

5.1. Purificación de la Arcilla

Del análisis por DRX que se hizo en el Capítulo 4 se vio que la arcilla utilizada contiene montmorillonita con tamaños de partículas menores a $2\mu\text{m}$ las cuales son separadas por sedimentación controlada, las demás fracciones están constituidas por impurezas, a este proceso se le denominó Purificación de la Arcilla.

La sedimentación controlada está basada en el principio de Stokes lo cual involucra la determinación del tamaño de partícula a partir de su velocidad de sedimentación en un campo gravitatorio [36].

Para calcular la velocidad de sedimentación se utiliza la expresión (3) del Capítulo 2 y los datos correspondientes son:

- Para el agua:

$$\eta = 1 \text{ g/s.cm} ; \rho_L = 0,997 \text{ g/cm}^3$$

- Para la montmorillonita (material a separar) son:

$$\rho = 2,71 \text{ g/cm}^3 ; d < 2\mu\text{m} = 2 \times 10^{-4} \text{ cm}$$

Con estos datos se tiene que las partículas con tamaño de $2\mu\text{m}$ tienen una velocidad límite de:

$$v = 1.49 \text{ cm/h} ;$$

Entonces en un tiempo de 22 horas las partículas de $2\mu\text{m}$ de tamaño se han desplazado unos 32cm aproximadamente, por lo tanto las partículas menores a $2\mu\text{m}$ están por encima de esta medida.

5.1.1. Comparación por DRX de la arcilla Natural y Purificada

Una vez obtenida la arcilla purificada, se comparó con la arcilla natural, por la técnica de Difracción de Rayos X como muestra la Figura 5.1, se puede apreciar que el proceso de purificación ha reducido el contenido de impurezas como el cuarzo (Q), cristobalita (Cris) y muscovita (Mus). El espacio interlaminar de la montmorillonita es ahora de 11.4\AA , esta disminución es producida por el secado de la muestra posterior a la purificación, que hace perder parte del agua interlaminar. El ensanchamiento del pico d_{001} característica de la montmorillonita, localizado alrededor de 5.9 grados, estaría indicando que su cristalinidad disminuye [37].

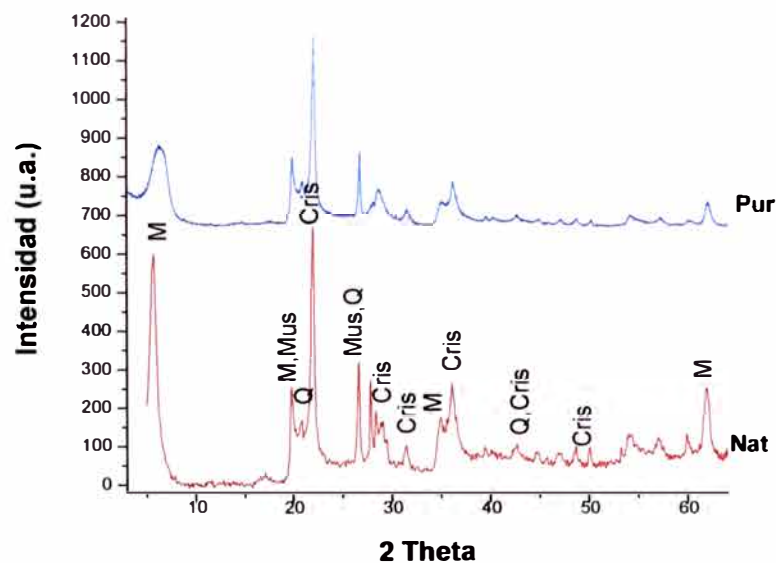


Figura 5.1 Diffractograma comparativo de la muestra de arcilla; *Nat*: arcilla natural, *Pu*: arcilla purificada.

5.2. Sistema agua + arcilla (barbotina)

Para preparar la suspensión cerámica debemos entender el comportamiento de la arcilla al estar en contacto con el agua, a continuación se hará una breve descripción del sistema agua + arcilla.

Cada partícula de arcilla (montmorillonita) se compone de plaquitas apiladas con una capa de agua entre una y otra como muestra la Figura 5.2. Las caras de las plaquitas están cargadas negativamente y los bordes presentan cargas ligeramente positivas, las cargas de las caras son equilibradas principalmente por iones sodio, aunque también podrían ser otros iones. Estos iones equilibradores se encuentran cerca de las caras y se llaman intercambiables por cuanto puede ser sustituido fácilmente por otros iones. Al mezclar arcilla con agua, esta penetra en la zona comprendida entre las placas, obligándolas a separarse, Figura 5.3 cuando sucede esto, los iones intercambiables comienzan a difundirse de las caras de las placas, además tanto la energía mecánica como la térmica acelera este proceso que se denomina hidratación.

Una vez hidratada la arcilla es decir, cuando se separan las plaquitas, los bordes con carga positiva débil son atraídos por las cargas negativas de las caras de la placa. La estructura tridimensional resultante como se observa en la Figura 5.4, se desarrolla rápidamente al principio, lo que resulta un rápido aumento de la viscosidad. A medida que pasa el tiempo, las plaquitas libres restantes tardan más en encontrar un lugar donde adherirse a la estructura, por lo que la viscosidad aumenta a un ritmo más lento. Por el contrario cuando se le aplica un movimiento mecánico la mayor parte de la estructura se viene abajo, Figura 5.5 lo que indica una disminución de la viscosidad, después el proceso se vuelve progresivamente mas lento. Por consiguiente, la dispersión de la montmorillonita es de carácter tixotrópico, si no se les perturba, aumenta la viscosidad con el transcurso del tiempo, mientras que bajo un esfuerzo constante reduce su viscosidad también en función del tiempo [38].

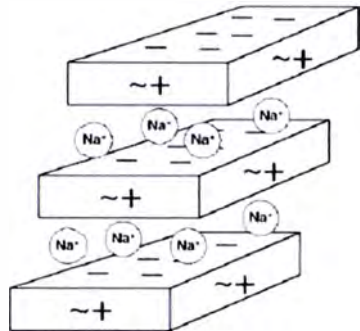


Figura 5.2 Partículas de arcilla sin hidratar.

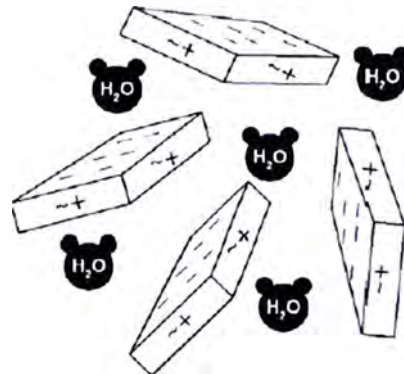


Figura 5.3 Partículas de arcilla hidratadas.

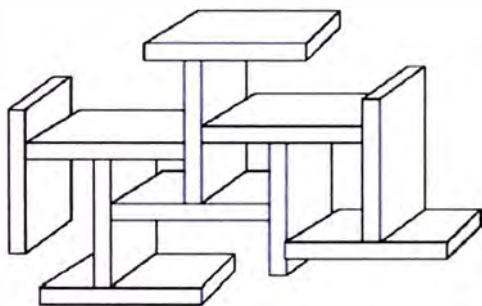


Figura 5.4 Atracción entre bordes y caras de las partículas de arcilla.

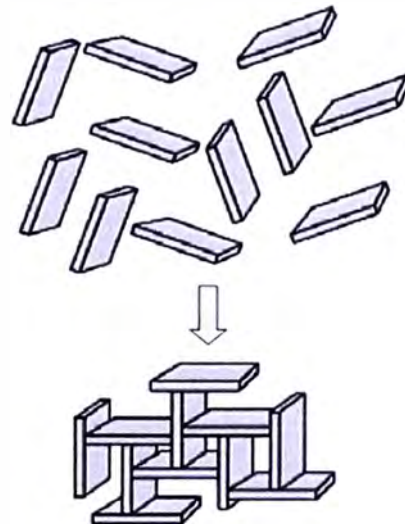


Figura 5.5 La arcilla presenta tixotropía.

5.3. Comportamiento de la arcilla con los aditivos

5.3.1. Defloculación de arcilla

Ahora se dará una breve explicación de cómo afecta la viscosidad de la barbotina al agregarle un defloculante como el poliacrilato de sodio (Sokalan).

La arcilla dispersa en agua posee agregados o aglomerados de varios tipos que dan origen a una elevada viscosidad (1), adicionando el defloculante se forma una doble capa alrededor de las caras y bordes como se muestra en la Figura 5.6, destruyendo parcialmente los agregados o aglomerados debido a la repulsión entre las partículas, resultando así una disminución de la viscosidad (2), al seguir agregando el defloculante se presenta una máxima repulsión entre las partículas y por lo tanto una mínima viscosidad (3), pero si se agrega mas defloculante, la doble capa se comprime, lo cual hace que la fuerza de atracción prevalezca (4), resultando un acercamiento de las partículas lo que implica un aumento de la viscosidad. La Figura 5.7 se muestra la explicación del proceso de defloculación

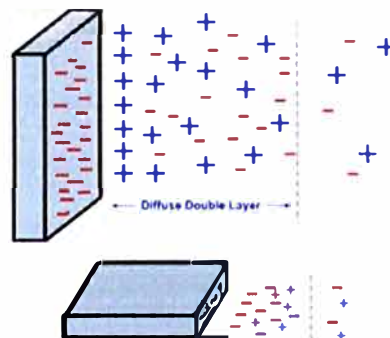


Figura 5.6 Doble capa Eléctrica en los bordes y caras de las partículas de arcilla.

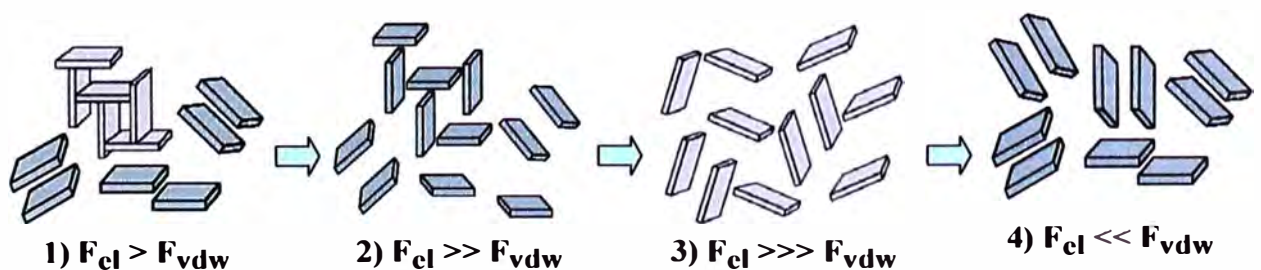


Figura 5.7 Proceso de defloculación de las partículas de arcilla, F_{el} : fuerza de repulsión electrostática, F_{vdw} : fuerza de Van der Waals.

5.3.2. Aglomeración de arcilla

Al agregar el aditivo CMC se logra que las partículas de arcilla aumenten su resistencia a la sedimentación, las cuales se aglomeran pero sin precipitar, lo que indica un aumento de la viscosidad, Figura 5.8. Este aditivo da consistencia a la muestra cuando se está secando (cuerpo en verde) para poder manipularlos sin que sufra ninguna destrucción o deformación.

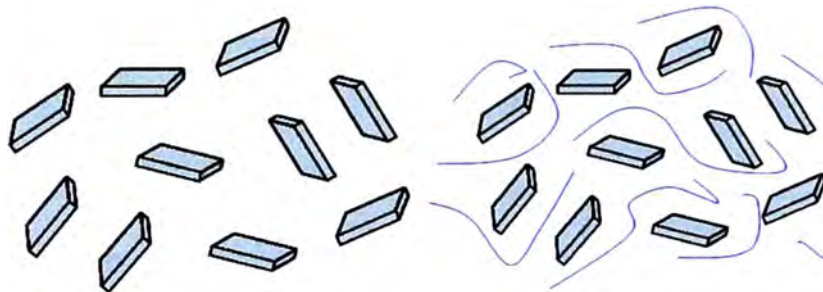


Figura 5.8 Fluctuación de cómo el aglomerante junta un conjunto de partículas de arcilla.

Una vez visto el comportamiento del agua con la arcilla y como afecta la viscosidad de la barbotina al agregar los aditivos como el aglomerante y defloculante se pasó a la elaboración de los cerámicos porosos de arcilla.

5.4. Elaboración de los cerámicos porosos de arcilla

Los cerámicos porosos de arcilla fueron elaborados por el método de la esponja polimérica cuyas etapas se discutirán a continuación con más detalle.

5.4.1.1. Esponja de poliuretano

Se utilizó esponja de poliuretano como matriz para hacer los cerámicos porosos, fabricada por la empresa Zebra S.A.

En la elaboración de los cerámicos porosos se utilizaron 2 tipos de esponja; una esponja de color blanco a la cual se le denominó de tipo A, en la Figura 5.9 se puede apreciar a la esponja y su distribución de poros. Esta esponja presenta entre 4 y 5 poros por 1 mm y de la distribución se puede observar que en 1cm de esponja se puede encontrar con mayor frecuencia 42 poros. La otra esponja fue de color violeta a la cual se le denominó de tipo B, en la Figura 5.10 se puede observar también a la esponja, que presenta entre 2 y 3 poros por 1mm así como su distribución de poros, donde en 1 cm de esponja puede contener 30 poros en promedio.

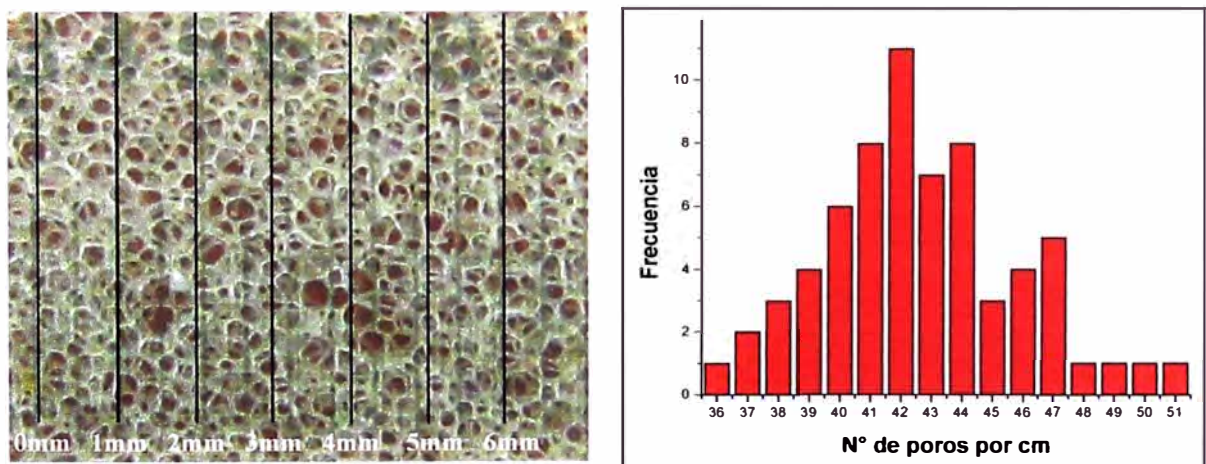


Figura 5.9 Esponja blanca (tipo A) y su distribución de poros.

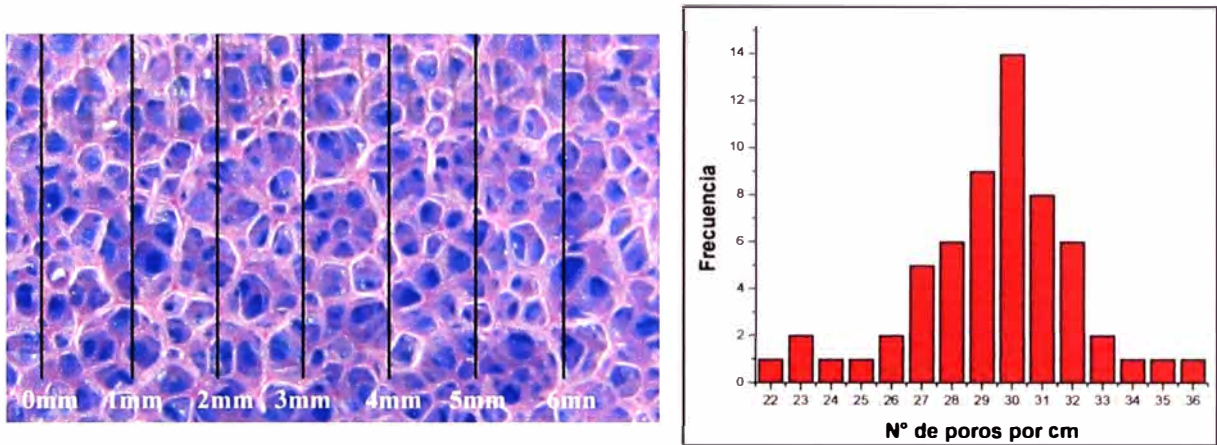


Figura 5.10 Esponja violeta (tipo B) y su distribución de poros.

5.4.1.2. Preparación de la suspensión cerámica

La cantidad del aglomerante añadida fue de 0,5, 1,0 y 1,5% de la masa de la arcilla y la cantidad del defloculante fue de 0,7% de la masa del agua. La variación se debió al grado de viscosidad que presenta cada aditivo al agregarlos a la suspensión cerámica. En la Tabla 5.1 se muestran las diferentes cantidades de arcilla, agua y aditivos para conseguir una suspensión cerámica con una viscosidad aceptable para la impregnación de la esponja.

Tabla 5.1 Mezclas hechas para la preparación de la suspensión cerámica.

N°	Mezcla para la suspensión cerámica			
	Arcilla (g)	Agua (ml)	Aglomerante (g)	Defloculante (ml)
1	8	44	0,04	0,30
2	8	44	0,08	0,30
3	8	44	0,12	0,30

Entonces según las cantidades mostradas en la Tabla 5.1, la preparación de la suspensión que presenta una buena viscosidad, aceptable para la impregnación de la esponja es con 8g de arcilla, 44ml de agua destilada y la cantidad de aditivos fue en el caso del aglomerante el 1,0% de masa de arcilla (0,08g.) y para el defloculante fue el 0,7% de masa de agua (0.30ml), ya que con la cantidad de aditivos mencionado se consigue una mínima de viscosidad como lo muestra la Figura 4.5.

Las cantidades antes mencionadas son para obtener tres cerámicos porosos cilíndricos de diámetro 28mm y altura de 20mm.

5.4.1.3. Impregnación de la esponja

En la impregnación hay que tener en cuenta la cantidad de suspensión cerámica que se le debe dar a la esponja y seguir los pasos mencionados en el Capítulo 3.

5.4.1.4. Secado de las esponjas impregnadas

En el secado hay que tener en cuenta algunos factores para que la esponja impregnada no se deforme al momento de contraerse.

En las primeras etapas de secado las partículas de arcilla están rodeadas por una película muy fina de agua. A medida que el secado progresa y se elimina el agua, la distancia entre las partículas disminuye, lo cual se manifiesta por una contracción como se muestra en la Figura 5.11. Durante el secado, el control de la velocidad de eliminación de agua es crítico. El secado en la parte interna de un cuerpo se realiza por difusión de moléculas de agua hasta la superficie, donde ocurre la evaporación, si la velocidad de evaporación es mayor que la velocidad de difusión, la superficie se secará (y como consecuencia se encoje) más rápidamente que en el interior, con una alta probabilidad de deformación [39].

La velocidad de evaporación superficial debe ser, como máximo igual a la velocidad de difusión del agua; la velocidad de evaporación puede ser controlada mediante la temperatura, humedad y velocidad del flujo de aire.

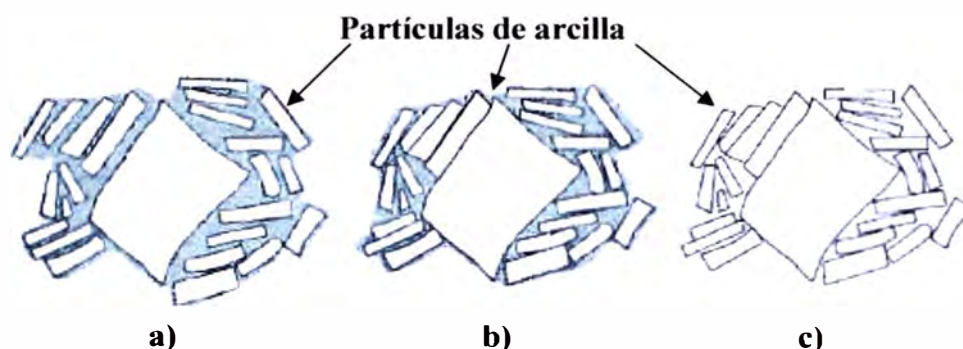


Figura 5.11 Varias etapas en la eliminación del agua entre las partículas de arcilla en el proceso de secado. a) partículas húmedas; b) cuerpo parcialmente seco; c) cuerpo totalmente seco.

5.4.1.5. Tratamiento térmico

La montmorillonita, al igual que otros filosilicatos, puede descomponerse térmicamente a altas temperaturas modificando su estructura y transformándose en otros minerales [40], pero por otro lado, para llegar a conformar un cerámico poroso con este material es necesario aplicarle un tratamiento térmico para obtener rigidez mecánica y evitar la disgregación cuando tenga contacto con un medio acuoso. El problema planteado es por lo tanto el compromiso entre las propiedades mecánicas requeridas y la máxima temperatura a la que se puede someter a la arcilla sin degradar sus propiedades adsorbentes por modificación estructural. Para conocer las máximas temperaturas de calentamiento, se obtuvieron difracción de rayos X y curvas termogravimétricas de la arcilla a diferentes temperaturas.

La arcilla fue purificada y se prepararon muestras de 3g en polvo, las cuales fueron calentadas a diferentes temperaturas manteniéndolas por una hora en cada muestra. En los difractogramas de la Figura 5.12 se muestra algunas de las reflexiones, de la arcilla purificada, identificadas como montmorillonita (M), muscovita (Mus) y cristobalita (Cris). Se observa que la reflexión a $62,7^\circ$ (plano 060) de la montmorillonita dioctaédrica permanece hasta los 650°C , sin embargo el pico a $5,9^\circ$ (plano 001) desaparece antes de los 500°C , pero para temperaturas mayores a 750°C la fase montmorillonita desaparece por completo.

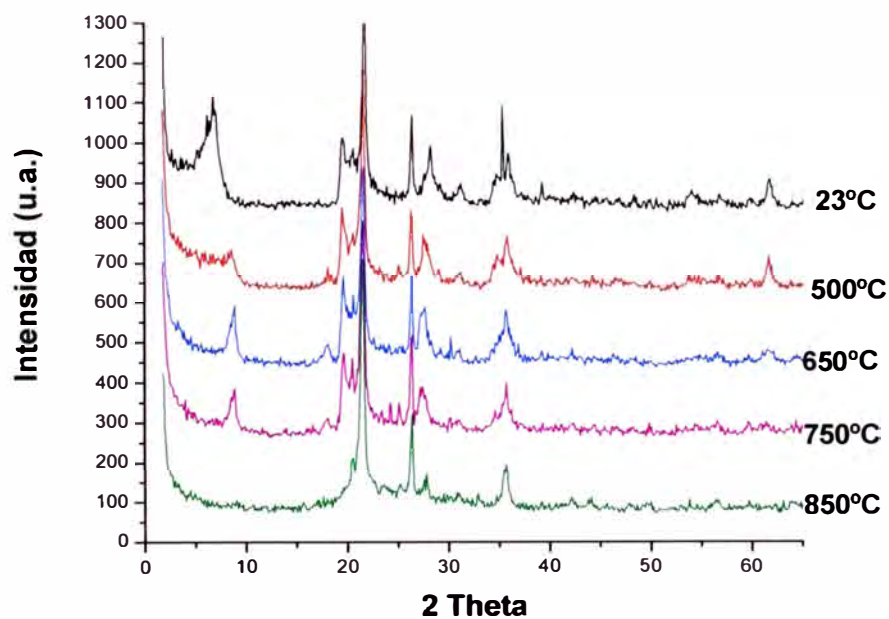


Figura 5.12 DRX de la arcilla a diferentes temperaturas.

En la Figura 5.13 se observan las curvas termogravimétricas (TG-ATD) de la muestra de arcilla en polvo. Entre 100°C y 200°C se produce la pérdida de agua adsorbida sin cambio estructural, pero a partir de 690°C se produce la deshidroxilación (la pérdida de OH), de las capas internas, lo cual origina cambios irreversibles en la estructura de la arcilla.

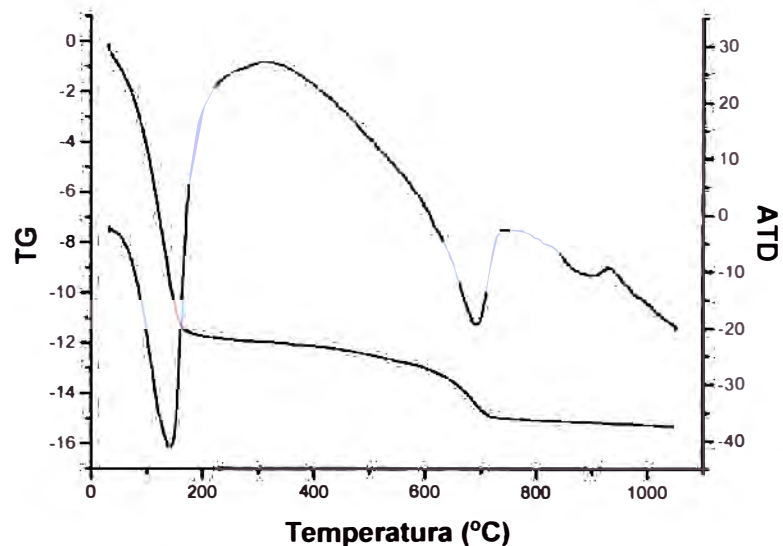


Figura 5.13 Análisis térmico de la arcilla.

De los difractogramas y de las curvas termogravimétricas se deduce que, la arcilla puede ser sometida a temperaturas adecuadas cuidando de no modificar tanto su estructura (montmorillonita). Entonces los cerámicos porosos pueden ser sometidos a diferentes temperaturas desde los 600°C ya que la pérdida de los OHs estructurales de la arcilla ocurre alrededor de 690°C; observando que tengan una buena resistencia mecánica y evitar la disgregación cuando esté en contacto con un medio acuoso. La temperatura máxima a la cual puede ser llevado es hasta los 750°C ya que a temperaturas mayores que esta, la estructura de la arcilla cambia perdiendo sus propiedades adsorbentes. Además la esponja de poliuretano es eliminada entre 312°C y 395°C; y por tal descomposición térmica se espera la liberación de los gases CO₂, CO y NH₃.

Teniendo en cuenta lo enunciado anteriormente, además de los análisis por DRX y del análisis térmico de la arcilla, las muestras son llevadas hasta 460°C, a una velocidad de calentamiento de 1°C/min manteniendo esta temperatura por 1,5h. De este modo se garantizan la eliminación de los aditivos (ya que estos se eliminan alrededor de 350°C) y la esponja. Luego se llevó la muestra a 600°C por un periodo de 3h, Figura 5.14.

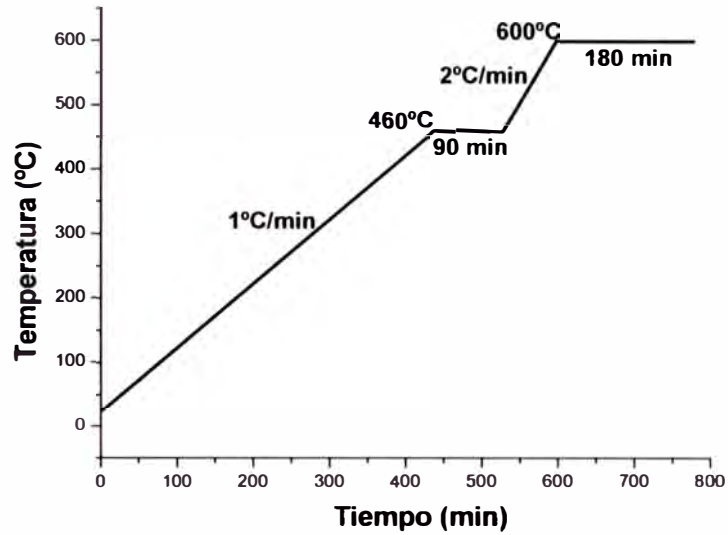


Figura 5.14 Tratamiento térmico para los cerámicos porosos.

5.4.1.6. Cerámicos porosos obtenidos

Luego del tratamiento térmico adecuado, se pudieron obtener filtros porosos de diversas formas y tamaños con la suficiente rigidez mecánica, ya que la forma que adquieren esta dada por la de la esponja (matriz). En la Figura 5.15 se observan algunos de los filtros hechos con geometría circular (diámetro 28mm) y rectangular (35x15x5mm) y en la Figura 5.16 se muestran filtros porosos de diversas formas y dimensiones.

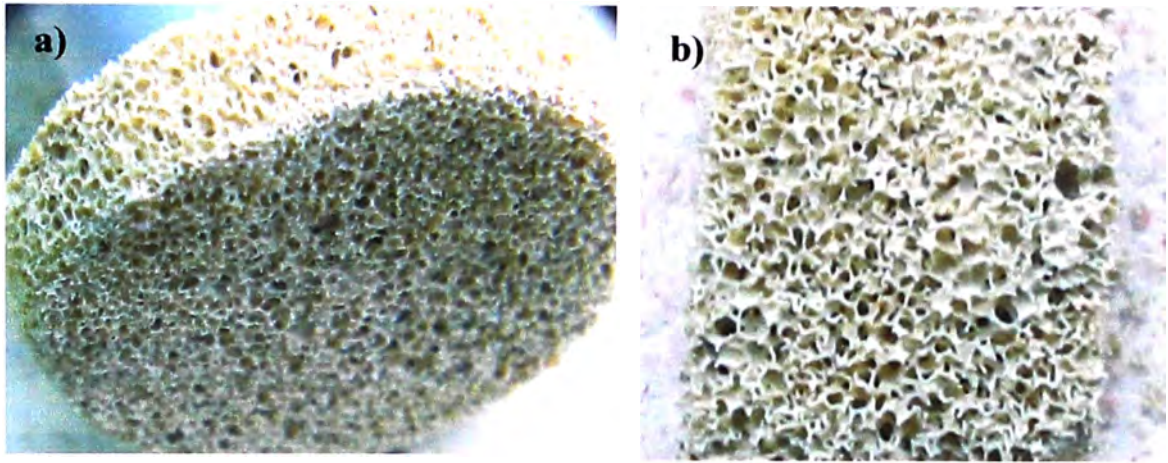


Figura 5.15 a) filtros de sección circular, b) filtros de sección rectangular.



Figura 5.16 Filtros porosos de arcilla de forma cilíndrica de diversas dimensiones.

5.5. Microestructura de los filtros porosos

Una de las variables que influyen en la estructura final de los cerámicos porosos obtenidos es la estructura de la esponja utilizada.

La esponja de poliuretano que se utilizó para obtener los cerámicos porosos, presenta un tamaño promedio de diámetro de poro de aproximadamente 1mm y sus poros están constituidos por una especie de burbujas unidas entre si, estas uniones forman unos puentes de poliuretano donde el material es mas denso. Esto se puede apreciar en las micrografías de la Figura 5.17, (Las fotos fueron tomadas con el microscopio de transmisión de la facultad de Ciencia de la Universidad Nacional de Ingeniería).

Con la ayuda del microscopio electrónico de barrido se puede observar con más detalles la formación de poros de los cerámicos porosos, que revela el nivel de coalescencia de la arcilla y el efecto que puede tener sobre la resistencia al flujo y el área específica.

Cuando se realiza el proceso de impregnación, la suspensión cerámica cubre los puentes de poliuretano, y después del tratamiento térmico, se nota la presencia de algunos agujeros que es debido a los gases que la esponja de poliuretano produce al ser eliminado cuando es sometido a elevadas temperaturas, quedando así solo puentes pero de arcilla como lo muestra la Figura 5.18.

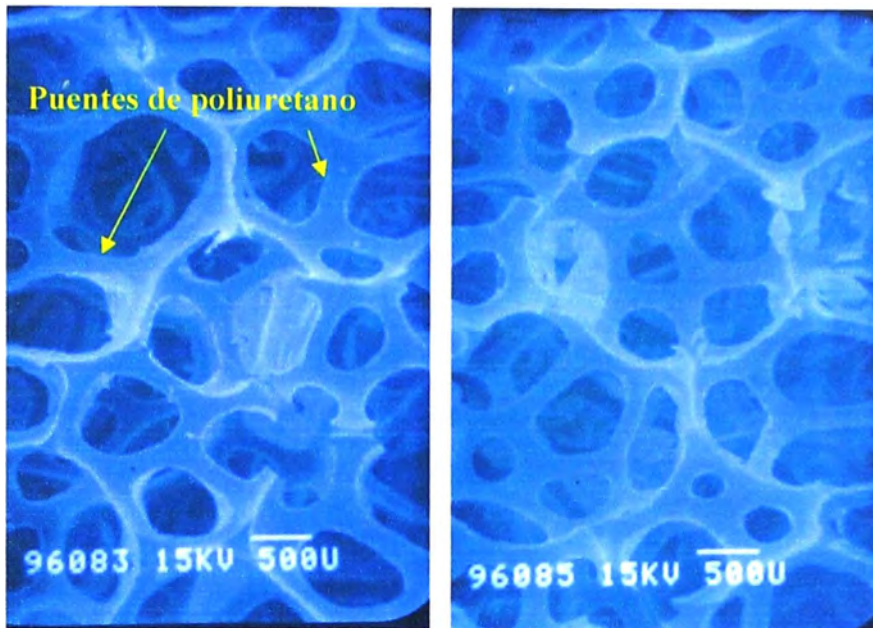


Figura 5.17 Distribución y forma de poros en dos áreas distintas de la muestra de la esponja de poliuretano.

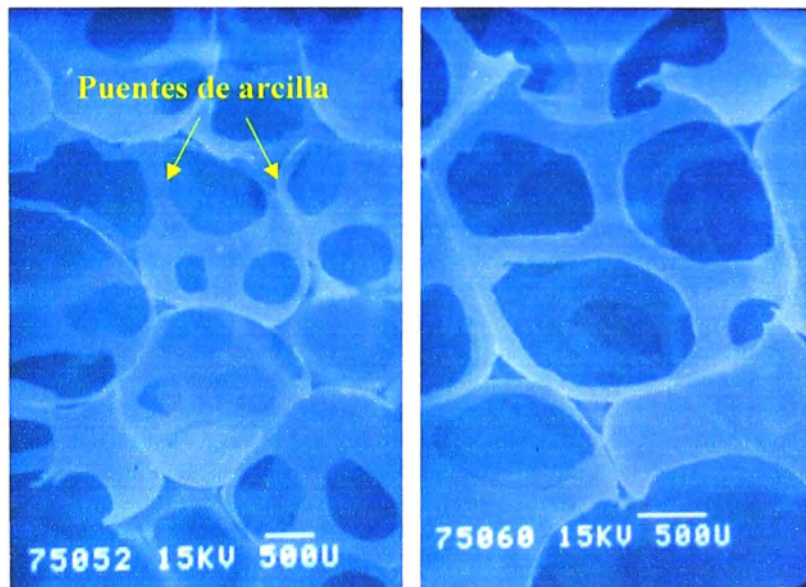


Figura 5.18 Formación de poros en los filtros porosos. Se muestra dos zonas distintas de la muestra.

Otro factor que afecta la formación de los poros es el tamaño de la partícula de la arcilla utilizada, cuando se utiliza la arcilla natural para hacer los cerámico porosos, estos no permiten una buena apertura interna de los poros Figura 5.19, posiblemente esto se debe a que la arcilla presentaba impurezas y/o por el tamaño grande de partículas, por el contrario, cuando se utilizó arcilla purificada con un menor tamaño de partícula (alrededor de $2\mu\text{m}$) y se prepararon los cerámicos porosos los resultados mostraron una clara apertura de los poros internos del material, tal como se puede observar en la Figuras 5.20.



Figura 5.19 Filtro poroso con arcilla natural.

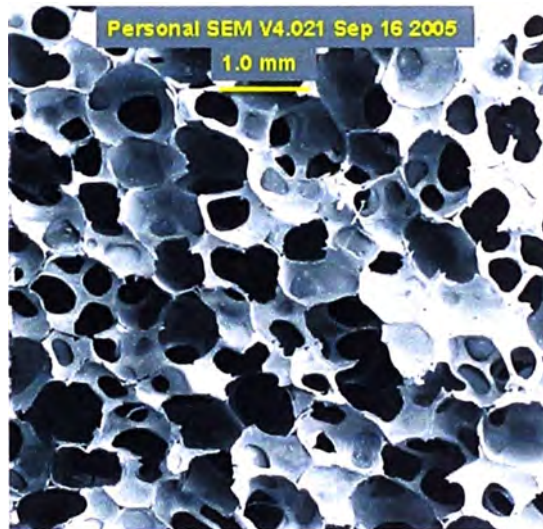


Figura 5.20 Filtro poroso con arcilla purificada.

5.6. Distribución de poros

Se estudió detalladamente la forma y distribución de los poros de los filtros porosos obtenidos en función de las características de la esponja utilizada.

En la Fig. 5.21 a) se puede apreciar el cerámico poroso que presenta entre 2-3 poros por 1mm y la esponja (tipo A) que se utilizó como matriz se muestra en la Fig. 5.21 b) que

tiene entre 4-5 poros por 1mm, de igual forma en la Fig. 5.22 a) se ve al cerámico poroso que tiene entre 1-2 poros por 1mm y en la Fig. 5.22 b) se ve a la esponja (tipo B) que se utilizo como matriz el cual presenta entre 2-3 poros por 1mm, además en las figuras 5.21 c) y 5.22 c) se muestra la distribución del número de poros por 1cm del material poroso y de la esponja.

Con estos resultados se encuentra que los cerámicos porosos tienen un tamaño promedio de poros mayor que la esponja utilizada y una dispersión ligeramente mayor.

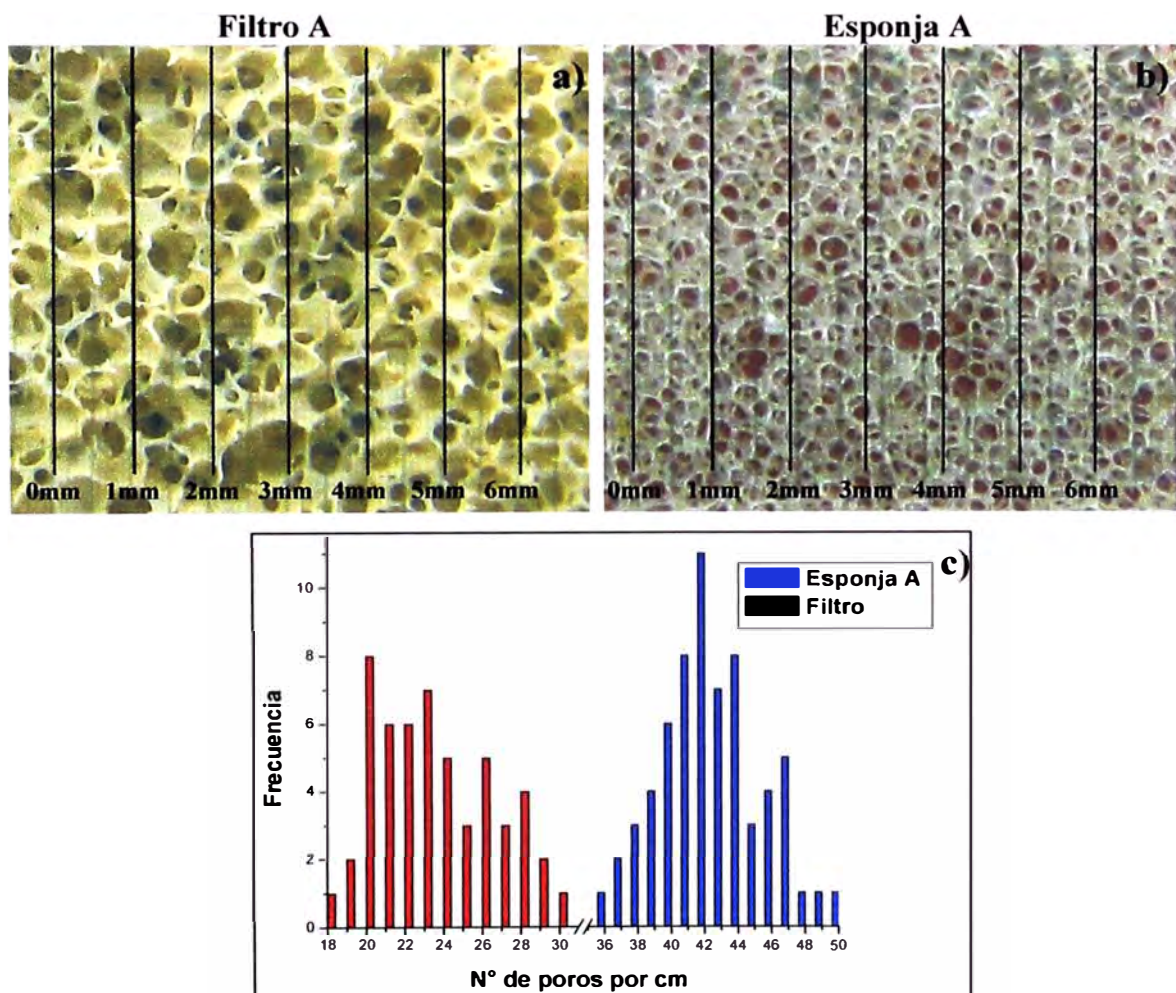


Figura 5.21 Forma y distribución de poros de la esponja y del filtro del tipo A; a) Filtro poroso, b) esponja) y c) distribución de poros

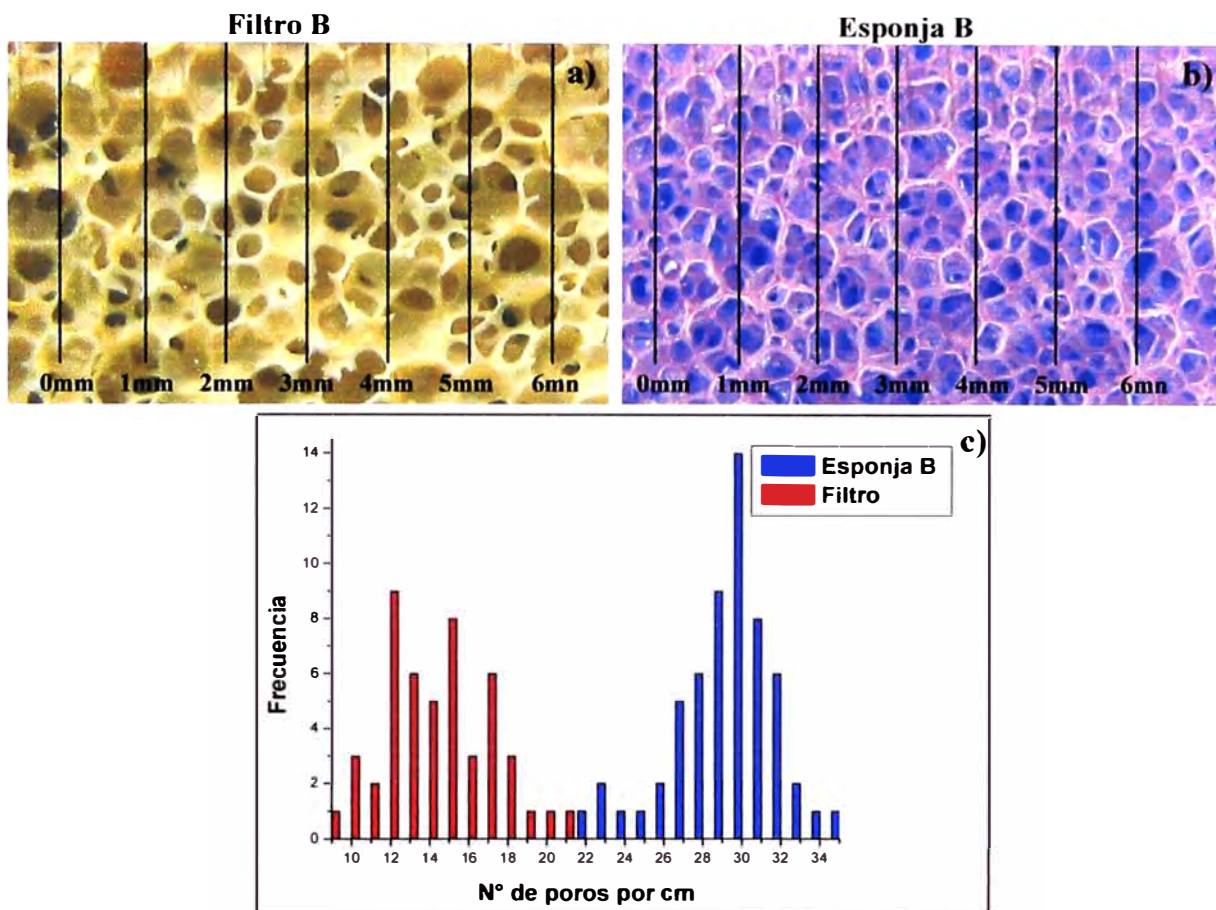


Figura 5.22 Forma y distribución de poros de la esponja y del filtro del tipo B; a) Filtro poroso, b) esponja y c) distribución de poros

5.7. Capacidad de absorción de agua (Caa), densidad aparente (Dap) y Porosidad

Se calculó la porosidad abierta de los cerámicos porosos, a través de las medidas de su capacidad de absorción de agua (Caa) y densidad aparente (Dap) de los filtros porosos en agua. Estos cálculos fueron realizados mediante las normas españolas (Anexo IV).

Las formulas empleadas en estos cálculos fueron:

$$C_{aa} = \frac{\text{Peso probeta humeda} - \text{Peso probeta seca}}{\text{Peso probeta seca}} \quad (16)$$

$$D_{ap} = \frac{\text{Peso probeta seca}}{\text{Peso probeta humeda} - \text{Peso probeta seca}} \quad (17)$$

$$P = (C_{aa}) \cdot (D_{ap}) \quad (18)$$

Donde:

C_{aa}: capacidad de absorción de agua

D_{ap}: densidad aparente

P: porosidad

Los resultados se muestran en la Tabla 5.3, y se observa que los filtros porosos presentan una porosidad promedio de 88,26%. La capacidad de adsorción de agua promedio es de 430,36% y tiene una densidad aparente de 0,21 g/cm³.

Tabla 5.3 Valores de *C_{aa}*, *D_{ap}* y porosidad de los cerámicos porosos

Peso seco (g)	Peso sumergido (g)	Peso húmedo (g)	Densidad aparente (g/cm³)	Capacidad de A. de agua (%)	% de porosidad
1,67	0,69	8,21	0,22	391,67	87,07
1,47	0,67	8,16	0,20	452,61	89,33
1,59	0,68	8,88	0,19	457,30	88,94
1,66	0,69	8,89	0,20	435,22	88,24
1,63	0,69	8,43	0,21	415,03	87,76

5.8. Activación de los cerámicos porosos

Una arcilla en estado natural presenta poco poder adsorbente, pero cuando se activa por tratamiento ácido, aumenta considerablemente sus propiedades adsorbentes [41], esto ha sido verificado en diversos estudios tanto para la adsorción de compuestos orgánicos como inorgánicos [42].

El proceso de activación de la arcilla consiste en la disolución parcial de la misma en un medio ácido. Los factores que influyen en el grado de disolución son: La concentración de la solución ácida, la temperatura y el tiempo de contacto. La activación ácida altera la estructura de la arcilla.

Una explicación de cómo la activación ácida aumenta la capacidad de adsorción de la arcilla es que, al estar en contacto la arcilla con el ácido a una concentración determinada, se rompen los enlaces M-OH de la capa octaédrica, donde M puede ser Al o Mg, los hidroxilos del medio forman complejos con el metal y pasan a disolución. Esta pérdida del metal, carga negativamente la estructura, la cual compensa el déficit adsorbiendo protones en su superficie. Se cree que estos protones son los que incrementan la capacidad de adsorción de la arcilla, especialmente por enlaces tipo puente hidrógeno.

Para realizar la activación de los filtros porosos, se diseñó el sistema que se mostró en la Figura 3.6 del Capítulo 3.

5.9. Análisis por FTIR

De la figura 4.7 del capítulo 4 se puede observar que, en primer lugar se aprecia la banda de vibración a 3626 cm^{-1} que corresponde a los enlaces de hidrógeno del agua interlaminar con los oxígenos superficiales, esta señal prácticamente desaparece pero no por la activación si no por el tratamiento térmico al cual fue sometido el material poroso.

La banda a 3439 cm^{-1} que corresponde a los enlaces H-O-H, los cuales se podría ubicar en las zonas externas o espacios interlaminares de la arcilla. Esta absorción disminuye cuando la muestra no esta activada y aumenta cuando se activan.

La señal a 1637 cm^{-1} corresponde a los enlaces H-O-H del agua adsorbida. Disminuye cuando el filtro no ha sido activado, posiblemente por la deshidroxilacion que la arcilla a sufrido cuando fue tratado térmicamente a 600°C . Luego de la activación esta banda se incrementa, probablemente por la adsorción del agua en los espacios interlaminares.

Las bandas Si-O pertenecientes a 468 cm^{-1} , 795 cm^{-1} y 1093 cm^{-1} corresponden al oxido de silicio amorfo, aumentan cuando el cerámico porosos es activado. Las vibraciones de tensión del enlace Si-O-Si de la capa tetraédrica que aparece en 1038 cm^{-1} disminuye cuando el material poroso esta sin activar y desaparece cuando esta se activa.

Las intensidades de las vibraciones en 854 cm^{-1} y 913 cm^{-1} , decrecen cuando los cerámicos porosos son activados, estas bandas pertenecen a los enlaces AlMgOH , y Al-OH-Al de la capa octaédrica respectivamente.

5.10. Empleo de los filtros activados para la adsorción de colorantes

La industria textil utiliza en un 60 % colorante de los tipos reactivos y directos, los cuales forman una fuerte unión con la fibra. Se sabe además, que la fibra reacciona con los colorantes en un 80-85 %, quedando el resto disuelto en la solución que es posteriormente descargado a través de los colectores públicos [43]. Los colorantes empleados en este estudio fueron del tipo directo, llamados así debido a su afinidad por las fibras celulósicas del algodón o la lana. La presencia de uno o más grupos azo en la estructura del colorante causa la coloración.

5.11. Descripción de colorantes utilizados

5.11.1. Colorante Rojo 80

De la Figura 5.23, se observa que la estructura del colorante presenta 6 grupos sulfónicos, 4 enlaces azo y 2 grupos hidroxilos. Además de un grupo carbonilo y dos amidas. Es soluble en agua, ligeramente soluble en etanol e insoluble en otros solventes orgánicos.



Figura 5.23 Estructura del colorante Rojo 80.

5.11.2. Azul de metileno

Presenta tres grupos de aminas del tipo terciario, tiene un peso molecular de 319,87 g/mol y es muy soluble en agua. Su estructura se muestra en la Figura 5.24.

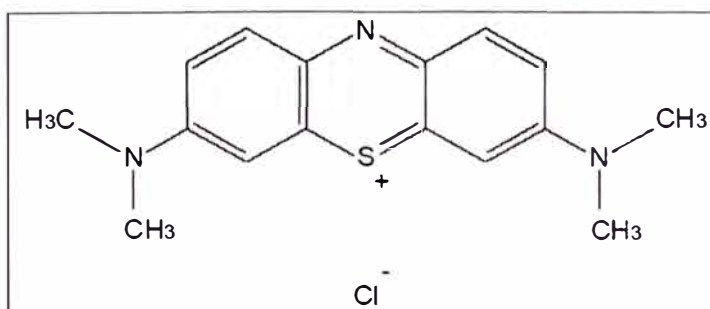


Figura 5.24 Estructura del azul de metileno

5.11.3. Efluente real

Presenta 1 grupo carboxilo y 2 grupos aminos del tipo terciario. Es soluble en agua y etanol, ligeramente soluble en acetona. Su estructura se muestra en la Figura 5.25. Lo emplean en la industria como un colorante fijador. Para ver sus características de este efluente ver Anexo V.

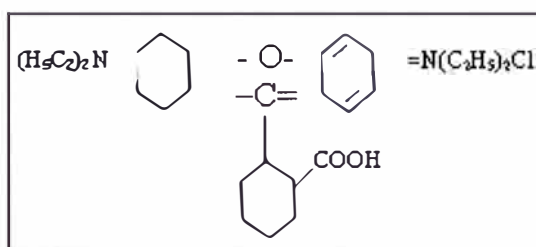


Figura 5.25 Estructura del colorante Rhodamine B

5.12. Absorbancia de los colorantes

En la Figura 4.10 del Capítulo 4 se puede apreciar que cuando la temperatura es mayor que 600°C el filtro retiene menos colorante a pesar que ha sido activado, esto debido a que la estructura de la arcillas a sufrido cambios irreversibles por las temperaturas altas. En la Figura 4.11 del Capítulo 4 se observa la absorbancia de las soluciones coloreadas que pasa por los cerámicos porosos en función del tiempo, es notoria la diferencia en la rapidez de adsorción en los diferentes tipos de soluciones. La molécula del colorante rojo 80 es bastante grande en comparación con el del azul de metileno y por lo tanto su eficiencia de adsorción es menor, si embargo para un efluente real, la rapidez y cantidad de colorante adsorbido es notable.

En la Figura 5.26 se muestran resultados visuales de las pruebas de adsorción con el azul de metileno sobre los filtros. Estos fueron colocados en una columna de vidrio, luego con la ayuda de una bomba peristáltica se hace circular la solución por los filtros

observándose que el colorante es retenido en el transcurso del tiempo, dejando casi transparente al líquido.

En la Figura 5.27 se muestra la foto de los filtros antes y después de ser probados en la adsorción del azul de metileno.

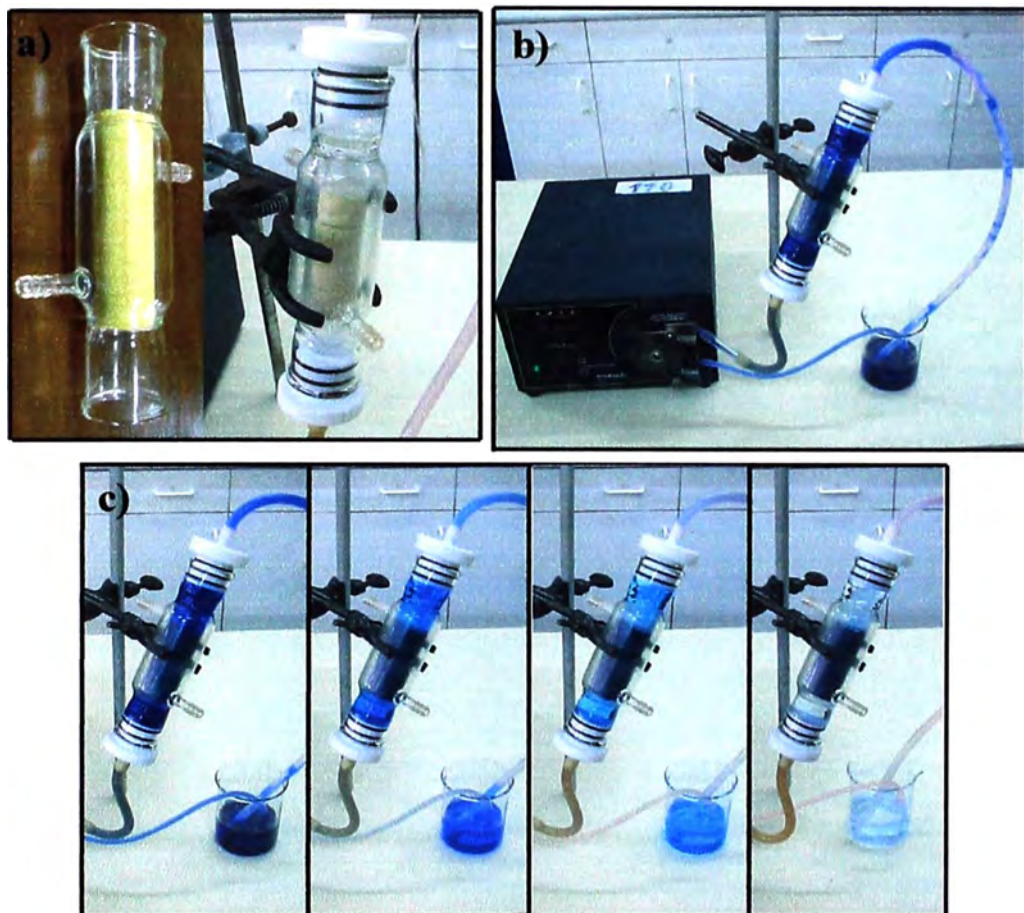


Figura 5.26 Adsorción del azul de metileno en los filtros porosos (a) filtros porosos en la columna de vidrio, b) circulación del colorante por el cerámico poroso, c) adsorción del colorante)



Figura 5.27 Fotos de los cerámicos porosos. Fila superior: filtros antes del contacto con el colorante. Fila inferior: filtros después de 3h de contacto con el colorante azul de metileno.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

6.1. Conclusiones

Es posible fabricar filtros porosos de arcilla esmectita especialmente de montmorillonita a partir del método de la esponja polimérica resultando un material poroso que replica la estructura de la esponja utilizada.

La viscosidad de la suspensión cerámica es importante para la impregnación de la esponja de poliuretano y para poder controlar este parámetro se utilizaron dos aditivos que fueron el carboximetil celulosa de sodio como aglomerante y el poliacrilato de sodio como defloculante.

Durante el secado de las muestras, la velocidad de eliminación de agua es crítica para que las esponjas impregnadas no se deformen. Para esto hay que tener en cuenta algunos parámetros como la temperatura que durante el secado debe de ser no mayor de 23°C y minimizar la velocidad del flujo de aire. De preferencia las muestras deben ser puestas en un recipiente cerrado.

En base a la información de difracción de rayos X y termogravimetría los filtros porosos pueden ser sometidos a diferentes temperaturas desde los 600°C ya que la pérdida de los OHS estructurales de la arcilla ocurre alrededor de 690°C. La temperatura máxima a la cual pueden ser llevadas es hasta los 750°C ya que a temperaturas mayores la estructura de la arcilla cambia perdiendo sus propiedades adsorbentes.

Se obtuvieron cerámicos porosos con apariencia uniforme a 600°C. La capacidad de retención de agua indica que a pesar del calentamiento no han perdido la capacidad de retención de agua propia de las montmorillonitas.

Con el tratamiento térmico adecuado, se pudieron obtener diversas formas y tamaños de cerámicos porosos con la suficiente rigidez mecánica, ya que la forma adquirida por el cerámico está dada por la forma que se le da a la esponja (matriz).

Los cerámicos porosos fabricados a base de arcilla natural no presentaron una buena apertura de los poros internos. Cuando se utilizó arcilla purificada con un menor tamaño de partícula (alrededor de 2µm) los resultados mostraron una clara apertura de los poros internos.

Los filtros porosos tienen un tamaño promedio de poros mayor que la esponja utilizada, ya que con la esponja del Tipo A tiene entre 4-5 poros por 1mm y el filtro hecho con esta esponja presenta entre 2-3 poros por 1mm de igual forma la esponja del Tipo B tiene entre 2-3 poros por 1mm, y el filtro hecho con esta esponja presenta entre 1-2 poros por 1mm.

De las pruebas de resistencia mecánica, se aprecia un primer tramo de deformación elástica que lleva hasta un valor máximo, el cual varía con la cantidad de defloculante que se le añade a la suspensión cerámica para preparar los cerámicos porosos. A medida que se aumenta la concentración del defloculante aumenta la resistencia mecánica de los materiales porosos.

Los filtros fabricados presentan una porosidad del 88.26%; la capacidad de absorción de agua promedio es de 430.36% esto quiere decir que retiene agua aproximadamente ocho veces su peso y tiene una densidad aparente de 0,21 g/cm³.

El tratamiento de activación termoácida, con soluciones 2N de HCl y con flujo continuo, incrementan la capacidad de adsorción de los filtros en comparación con los filtros que no se activaron.

Se encontró que la adsorción del efluente M4 (efluente real), así como del azul de metileno fue prácticamente total en los cerámicos porosos activados, la adsorción se logró en menor grado cuando se trabajó con el colorante Rojo 80.

6.2. Recomendaciones para trabajos futuros

Estudiar la distribución de poros en los cerámicos porosos por tratamiento de imágenes o simulación por computadora.

Realizar un estudio para hacer cerámicos porosos con diversos tipos de arcillas, y aplicar otros aditivos para controlar la viscosidad.

Elaborar cerámicos porosos de tamaños mayores (ladrillo u otras formas) para ser aplicados en la industria.

Realizar pruebas de retención de otros contaminantes como metales pesados y gases en los filtros porosos.

Diseñar un sistema (prototipo), para retener colorantes y otros contaminantes con los cerámicos porosos de arcilla y ver la eficiencia de estos.

Realizar estudio de los cerámicos porosos para la adsorción de agua y CO₂ contenidos en gas natural.

Dar otras aplicaciones a los cerámicos porosos como soporte para catalizadores, cultivo de bacterias, etc.

ANEXOS

ANEXO I

I. Poliacrilato de sodio (Sokalan AS5)

Es un agente auxiliar para la industria minera-metalúrgica, tanto aurífera, polimetálica y no metálica. El sokalan AS5 es un agente dispersante que permite controlar y evitar los efectos causados por incrustamiento, siendo estos:

- Reducción del flujo de agua / soluciones en turbidez.
- Perdida de eficiencia en las bombas.
- Eventual o periódicas interrupciones de la producción.
- Obstrucción o saturación del carbón activado.
- Obstrucción o taponoe de los pads de lixiviación.
- Obstrucción de los aspersores en las pilas de lixiviación.
- Otros.

Tabla I.1 Especificaciones del Defloculante

Naturaleza Química	Solución acuosa de un polímero acrílico, sal sodica	
Especificaciones del producto	Aspecto	Líquido incoloro a ligeramente amarillo viscoso y transparente
	No volátil	% 44-46
	Densidad (a 600 cps)	gr/cc 1.344
	Solubilidad en agua	Soluble en agua
	pH de aplicación	Rango básico
	Tiempo de vida	12 meses

ANEXO II

II. El viscosímetro y el mezclador

Viscosímetro: Para medir la viscosidad se utilizó un viscosímetro modelo Fann 35A con velocidades de 600 y 300 rpm.



Figura II.1 Viscosímetro Fann

Mezclador: Dispensador Hamilton Beach, modelo 936 que tiene velocidades de rotación de 13000, 16000 e 18000 rpm.



Figura II.2 Mezclador modelo 936

ANEXO III

III. Carboximetil Celulosa de Sodio (CMC)

El carboximetil celulosa de sodio (CMC) es un polímero aniónico soluble en agua. Este éter celulósico se produce haciendo reaccionar álcalicelulosa con monocloroacetato de sodio bajo estrictas condiciones de proceso. En la reacción se obtiene como subproductos cloruro de sodio y glicolato de sodio, estas sales son posteriormente removidas y se obtiene el carboximetil celulosa de sodio altamente purificada. La estructura de la molécula de celulosa como se ve en la figura N° 10.1 esta compuesta por una cadena de repetidas unidades anhidroglucosidas, donde n representa el número de unidades en la cadena y se conoce como el grado de polimerización de la celulosa. Cada unidad del CMC, figura N° 10.2 se obtiene sustituyendo algunos de los hidrógenos de estos hidroxilos por grupos carboximetilicos.

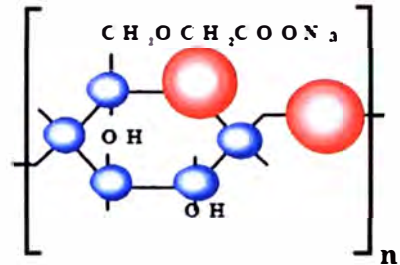
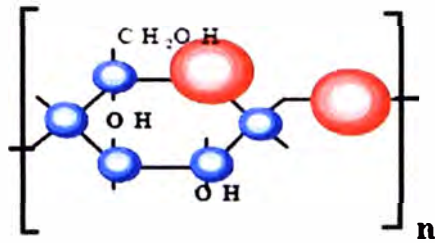


Figura III.1 Estructura de la celulosa Figura III.2 Estructura del CMC

El CMC presenta las siguientes propiedades:

- Disuelve fácilmente en agua fría o caliente
- Actúa como agente filmógeno resistente a aceites, grasas y solventes orgánicos
- Actúa como ligante y coloide protector
- Regula las propiedades de flujo y actúa como agente de control reológico
- Es fisiológicamente inerte.

Estas propiedades del CMC hacen que sea posible utilizarla en un amplio rango de aplicaciones, en alimentos, industria farmacéutica, de papel, detergentes, textil, adhesivos, cerámicas, etc.

ANEXO IV

IV. Norma española

NORMA UNE EN ISO 10545 – 3: 1995

TÍTULO: Baldosas Cerámicas

1.- CORRESPONDENCIA: Esta Norma Europea En ISO 10545-3 de Julio 1997, que a su vez adopta íntegramente la Norma Internacional ISO 10545-3:1995 + corrigendum Técnico: 1:1997

2.- Fundamento

Impregnación con agua de baldosas secas seguido de pesaje hidrostático. Cálculo de las características citadas a partir de las relaciones existentes entre las masas de la muestra en seco, saturada de agua, y en inmersión.

3.- Equipo

3.1. Estufa de Secado: Capaz de funcionar a $(110 \pm 5^\circ\text{C})$, puede usarse un horno microondas, un secador por infrarrojos o cualquier otro sistema de secado a condición que haya comprobado que se obtiene los mismos resultados.

3.2. Calentador: Fabricado en un material inerte apropiado en el cual se realice la ebullición del agua.

3.3. Fuente de calor

3.4. Balanza: Con una precisión del 0,01 % respecto a la masa de la probeta.

3.5. Agua desionizada o destilada.

3.6. Desecador

3.7. Gamuza

3.8. Anillo metálico, arnés o cesta capaz de soportar, las probetas sumergidas y que permita realizar los pesajes hidrostáticos.

3.9. Vaso de vidrio o recipiente similar de tamaño y forma tales que la probeta suspendida en la balanza (3.4) por el anillo metálico (3.8) esté totalmente sumergido en el agua sin que la probeta ni su soporte toquen ninguna parte del recipiente.

3.10. Cámara de vacío y sistema de vacío con capacidad suficiente para contener el número exigido de probetas y mantener vacío de (10 ± 1) Kpa durante 30 minutos.ç

4.- Probetas

4.1. Se deben someter a ensayo una muestra de 10 baldosas enteras de cada tipo.

4.2. Si el área de cada baldosa es superior a $0,04 \text{ m}^2$ sólo se someterán a ensayo 5 baldosas.

4.3. Si la masa de cada baldosa es inferior a 50 gr se debe tomar un número suficiente de baldosas para que cada muestra tenga un peso comprendido entre 50gr y 100 gr.

4.4. Las baldosas con lados de longitud mayor que 200mm pueden ser cortados en partes menores, por todas las partes se deben incluir en la medición. En el caso de baldosas poligonales y de otras formas no rectangulares, las longitudes y anchuras a considerar deben ser las de sus rectángulos inscritos.

5.- Procedimiento:

Secar las probetas en la estufa de secado (3.1) graduada a $(110 \pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$ hasta masa constante, es decir, hasta que la diferencia de masa entre dos pesajes sucesivos efectuados con un intervalo de 24h, sea inferior a 0.1 %. Dejar enfriar las probetas hasta que se alcancen la T° ambiente en un desecador (3.6) con gel de sílice u otro agente desecador apropiado que no sea un ácido.

Pesar cada probeta y anotar los resultados

Impregnación de Agua

Método por ebullición : Colocar las probetas verticalmente en el calentador (3.2) lleno de agua (3.5) sin que se toquen, de forma que el nivel de agua por encima y por debajo de las probetas sea de 5 cm. Mantener el nivel de agua a 5 mm por encima de las probetas durante todo el ensayo. Llevar el agua a ebullición y mantenerla así durante 2 horas. Retirar a continuación la fuente de calor (3.3) y dejar enfriar las probetas hasta que alcancen la Temperatura ambiente, manteniéndolos completamente sumergidos durante $4h \pm 15$ min. Para enfriar las probetas se pueden emplear serpientes refrigerantes o agua a temperatura ambiente. Humedecer la Gamuza (3.7) y escurrirla a mano. Colocarla sobre una superficie plana y secar ligeramente cada cara de las probetas una a una. Golpear suavemente las superficies con relieve con la gamuza.

Inmediatamente después de esta operación, pesar cada probeta y anotar los resultados con la misma precisión que para las probetas en seco.

Método al vacío: Colocar las probetas verticalmente, sin que se toquen en la cámara de vacío (3.10). Reducir la presión hasta alcanzar (10 ± 1) kpa mantenerla durante 30 minutos. A continuación manteniendo el vacío, introducir agua suficiente hasta un nivel de 5 cm, por encima de las probetas. Restablecer la presión atmosférica y dejar las probetas sumergidas durante 15 minutos. Humedecer la gamuza (3.7) y escurrirla a mano. Colocarla sobre una superficie plana y secar ligeramente cada probeta una a una. Golpear suavemente las superficies con relieve con la gamuza. Inmediatamente después de esta operación, pesar cada probeta y anotar los resultados con la misma precisión que para las probetas en seco.

Pesaje Hidrostático:

Tras la impregnación de las probetas al vacío, determinar la m_3 con una exactitud mínima de 0.01 gr. mediante el pesaje hidrostático de cada probeta. Efectuar, el pesaje

colocando la muestra en un anillo metálico, un arnés o una cesta (3.8) suspendida de un brazo de la balanza (3.4). Antes de pesar, tarar la balanza sumergiendo el anillo, el arnés o la cesta a la misma profundidad que la utilizada para la medición de la muestra.

6.- Expresión de los Resultados:

Sean:

m_1 , la masa de la baldosa seca.

m_{2b} , la masa de la baldosa impregnada con agua hirviendo

m_{2v} , la masa de la baldosa impregnada pesada al vacío

m_3 , la masa de la baldosa obtenida por pesada hidrostática al vacío

En los cálculos siguientes se supone que la masa de 1 cm^3 de agua es de 1 gr. Esto es cierto con una precisión del 3% para agua a temperatura ambiente.

6.1.- Absorción de agua

Para cada baldosa, el coeficiente de absorción de agua $E(b,v)$ expresado como porcentaje de masa, se calcula mediante la ecuación:

$$E(b,v) = \frac{m_2(b,v) - m_1}{m_1} * 100 \quad (19)$$

Donde:

m_1 es la masa de la baldosa seca

m_2 es la masa de la baldosa húmeda

La designación E_b debe emplearse para el coeficiente calculado mediante m_{2b} y E_v , cuando se emplea m_{2v} . E_b representa la penetración del agua en los poros de fácil impregnación, mientras que E_v , representa la penetración del agua en la mayor parte de los poros abiertos.

6.2.- Porosidad Abierta:

El volumen exterior, V expresado en centímetros cúbicos se calcula mediante la ecuación

$$V = m_{2v} - m_3 \quad (20)$$

El volumen de poros abiertos, V_0 y el volumen de la porción impermeable V_i , expresados en cm^3 , se calcularon mediante la ecuación:

$$\begin{aligned} V_0 &= m_{2v} - m_1 \\ V_i &= m_1 - m_3 \end{aligned} \quad (21)$$

La porosidad aparente, ρ , expresada en porcentaje, es la relación existente entre el volumen de los poros abiertos de la probeta y su volumen exterior. La porosidad aparente se calcula mediante la ecuación:

$$\rho = \frac{m_{2v} - m_1}{V} * 100 \quad (22)$$

6.3.- Densidad relativa aparente: La densidad relativa aparente, T , correspondiente a la porción impermeable de la probeta, se calcula mediante la ecuación:

$$T = \frac{m_1}{m_1 - m_3} \quad (23)$$

Densidad aparente:

La densidad aparente, B, expresada en gramos por cm³, de una muestra, es el cociente entre su masa seca y el volumen exterior, incluidos los poros. La densidad aparente se calcula mediante la ecuación:

$$B = \frac{m_1}{V} \quad (24)$$

ANEXO V**V. Especificaciones del Efluente Real**

El efluente fue obtenido a la salida del proceso de teñido de bayetas.

Formulación del teñido

Maquina P3-1

Peso de bayeta cargada: 93.4 kg.

Tabla V.1 Cantidad para el teñido

Descripción	Cantidad
I etapa del teñido	
Sal	3.8 kg.
Fixegal	750 L.
Acido sulfúrico	1.25 L.
Rodamina B500%	747 g.
Rojo acido solidó G	187 g.
Para enjuagar	
Acido sulfúrico	2.5 L.

Características del efluente:

Temperatura: 33°C

Conductividad: 5.82 mS/cm

Turbidez: 45 NTU

DO: 1.38mg/L

Salinidad: 0.31%

pH: 2.63

BIBLIOGRAFIA

- [1] M.R. Sun Kou, “Materiales Adsorbentes II: Las Arcillas”, IV Curso-Taller sobre Adsorbentes para la protección ambiental, 2003.
- [2] S. Ríos, L. Castillo, “Adsorción por bentonita de metales pesados tóxicos provenientes de relaves mineros”, IV Curso-Taller sobre Adsorbentes para la protección ambiental, 2003.
- [3] <http://www.refracton.com/ecom/sp/cat=Monolithic+Ceramic+Filter+Elements>.
- [4] W. Vasquez, H. Deza, “Tesis de Ingeniería de Materiales, Eficiencia de filtros cerámicos porosos en la adsorción de metales pesados”, Universidad Nacional de Trujillo, 2005.
- [5] Erika G. Tuesta, Rosario Sun, Abel Gutarra, “Modificación química de arcilla y su aplicación en la retención de colorantes”, Rev. Soc. Quim. Peru, Vol 71, pp 26-36, 2005.
- [6] 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. Pag (165-192).
- [7] Susana Díaz García, “Tesis de Ingeniero Industrial, Fabricación de Esponja Cerámicas de Alúmina”, Centro de Investigación en Materiales y Metalurgia, 2002.
- [8] E. Sousa, C.B. Silveira, “LZSA glass ceramic foams prepared by replication process”, Advances in Applied Ceramic, Vol 104, pp 22-29, 2005.
- [9] Xipeng Pu., Xuejian Liu, “Novel method to optimize the structure of reticulated porous ceramics, communications of the American Ceramic Society”, vol 89 N°7, pp 1392-1394, 2004.
- [10] L.A. Díaz, R.Torrecillas, “Arcillas cerámicas, una revisión de sus distintos tipos, significados y aplicaciones”, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, vol41, pp (459-470), 2002.
- [11] Persio De Souza Santos, “Ciencia e Tecnologia de Argilas, Vol1”, ed. Edgard Blucher LTDA, 1989.

- [12] Duane M. Moore, Robert C. Reynolds, "X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals", Oxford University Press, 1997.
- [13] Worrall W. E., "Clays and ceramic raw materials", 2nd ed., 1988.
- [14] Yolanda G. Gallada Ortega, "Determinación y análisis de formulación estructural de esmectitas del estado de Guanajuato", Acta Universitaria, vol13, pag (70-75), 2002.
- [15] Ceron Loayza, Maria L, Tesis: "Estudio mineralógico de suelos agrícolas por espectroscopia Moussbauer", UNMSM, 2001.
- [16] Edward Salisbury, Hurlbut, Cornelius, "Manual of Mineralogy", 21st ed, rev., 1997.
- [17] <http://edafologia.ugr.es/imaginter/arcillas/arcillas.htm>. Departamento de Edafología y Química Agrícola. Universidad de Granada. España.
- [18] Pinnavaia, T.J., Science, V 220, N 4595, 365-371, 1983.
- [19] Alain C. Pierre, "Introduction To Sol- Gel Processing", The Kluwer International Series., 1998.
- [20] R.P.S. Dutra, L.R. de Araujo Pontes, "Obtaining and análisis of porous ceramic with the incorporation of organic products to the ceramic body", Ceramica Vol 48, pp 223-230, 2002.
- [21] Rodrigo Moreno Bottella, "Reología de Suspensiones Cerámicas", CSIC-Madrid, 2005.
- [22] Skoog, D.A. y West, D.M., "Análisis Instrumental", Ed Interamericana, Mexico, 1984.
- [23] Willard, Hobart H, "Métodos instrumentales de análisis", Ed Interamericana, Mexico, 1991.
- [24] Montes. E.T.S.I, Tema 14. "Métodos de análisis térmico", Universidad Politecnico de Madrid, 2005.
- [25] Jimmy Fernández Lamus, "El análisis térmico diferencial y sus aplicaciones, Técnicas y rutinas para la caracterización de las arcillas", Medellín, 1992.
- [26] R.C. Mackenzie, "Differential thermal analysis", Vol 1, 1970.

- [27] Schwarzwilader, K; Somers, A.V., "Method of making porous ceramic articles". U.S. Patent 3.090.094, 1963.
- [28] R. Morales, J.S. Moya, J. Requena, "Colaje de Óxidos Cerámicos II: Reología", Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. Vol. 24. Num1, pp 3-8, 1999
- [29] Eduardo A. Mari, "Los Materiales Cerámicos", Buenos Aires-Argentina, 1998.
- [30] Bish, D.L. and Duffy, C.J., "Termogravimetric Análisis of Minerals", CMS Workshop Lectures, V3, The Clay Minerals Society, 95-157.
- [31] Sibeles B. C. Pergher, "Preparación y propiedades de una arcilla montmorillonita pilareada con polihidroxidaciones de aluminio", Quím. Nova vol.22 n.5, 1999
- [32] Luciana Viana A. Josiane Dantas V. , "Estudo Comparativo entre Variedades de Argilas Bentoníticas de Boa Vista, Paraíba", Revista Materia, Vol 11, pp 30-40, 2006.
- [33] Isabela Sanchez Bascones, "Determinación de metales pesados en suelos de Mediana del Campo", Tesis de doctorado, Valladolid, 2003.
- [34] C. Volzone, J. M. Porto Lopez, "Activación Ácida de un Material Esmectítico Análisis Estructural", Rev. Latinoam. Ing. Quim., pp 205-215, 1986
- [35] CONCYTEC, "Modificación de arcillas naturales para la obtención de productos con alto valor añadido. Aplicado en la producción avícola", Proy. Procom, 2004.
- [36] Manuel Karin Sapag, "Nuevos Catalizadores Basados en Arcillas Pilariadas para la síntesis de Fisher- Tropsch", Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, Madrid, 1997.
- [37] C. Volzone, J. L. Venaruzo, J. Ortega, "Retención de SO₂ en tobas y bentonitas modificadas por Métodos Físicos", Simposio Materiales, pp. 946-949, 2003
- [38] Veengun/Van gel, "Silicatos de Aluminio y magnesio", Spanish Edition, 2001
- [39] William D. Callister. Jr., "Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales", 3ra Edición, Editorial Reverte, S.A., 1995
- [40] W. Hausler, "Firing of clays Studied by X-ray Diffraction and Mossbauer Spectroscopy", Hyperfine Interactions 154, pp 121-141, 2004
- [41] E.L. Foletto, C. Volzone, A. F. Morgado, "Influence of the type and concentration of the used acid on the activation of bentonite", Ceramica Vol47, pp 208-211, 2001

[42] Erika G. Tuesta, “Modificación química de arcilla y su aplicación en la retención de colorantes”, IV Curso-Taller sobre Adsorbentes para la protección ambiental, 2003.

[43] Elizalde Gonzales, M.P.; Pelaez Cid, A.A., “Descontaminación ambiental mediante adsorbentes”, Ed. Rodríguez Reynoso, F., p.99-121, 2005.