

**ESTUDIO DEL CAOLÍN COMO MATERIAL DE RELLENO EN EL PROCESO DE
FABRICACIÓN DE BANDAS TRANSPORTADORAS DE CAUCHO ELABORADAS
POR LA EMPRESA ICOBANDAS S.A**

Julio Eduardo Mejía Manzano



**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE INGENIERÍA FÍSICA
POPAYÁN
2010**

**ESTUDIO DEL CAOLÍN COMO MATERIAL DE RELLENO EN EL PROCESO DE
FABRICACIÓN DE BANDAS TRANSPORTADORAS DE CAUCHO ELABORADAS
POR LA EMPRESA ICOBANDAS S.A**

Julio Eduardo Mejía Manzano

**Trabajo de Grado presentado como requisito parcial para optar al título de
Ingeniero Físico en la modalidad de trabajo de investigación.**

Director

Dr. Jorge Enrique Rodríguez Páez

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE INGENIERÍA FÍSICA
POPAYÁN
2010**

NOTA DE ACEPTACIÓN

Dr. JORGE ENRIQUE RODRIGUEZ PÁEZ
Director

Jurado, Ing. HUGO ARISTIZABAL ALZATE

Jurado, Msc. LUIS FERNANDO ECHEVERRI

Fecha de sustentación: Popayán, 17 de Agosto del 2010

**A Dios por sus bendiciones, a mis padres y hermano por su amor y
cariño, y a mi tía por apoyar todas mis locuras**

AGRADECIMIENTOS

Al finalizar esta etapa de mi vida, quiero agradecer de corazón a cada una de las personas que con su aliento, paciencia, conocimiento, alegría y dedicación han colaborado para que el desarrollo de esta etapa, y que esta haya sido lo mas llevadera.

Agradezco a Dios por regalarme la vida, la oportunidad de explorar con el conocimiento adquirido la naturaleza y por poner en mi camino a tantos seres tan especiales.

Agradezco a mis padres Gloria y Germán, que durante toda las etapas de mi vida han estado hay presentes, con un consejo. No hay sido tiempos fáciles los que nos ha tocado enfrentar, pero su sola compañía, dedicación y amor hacen que sean los mejores padres del mundo. Gracias por los valores que me han inculcado y siempre continuare sacando el mejor provecho de las situaciones difíciles que son aquellas que mas nos enriquecen como seres humanos.

Agradezco a mi hermano Andrés, por que si hay alguien que me ha tenido paciencia durante todos estos años ha sido él, hermano ojala todos tus sueños se puedan cumplir y que yo te pueda ayudar, no seremos los hermanos mas expresivos pero te quiero hermano.

Agradezco muy especialmente a mi tía Amparo, por todo el apoyo que me ha brindado durante toda mi vida, sin ti tía cada uno de los sueños locos que he tenido en la vida no habría sido realidad, espero no haberte defraudado y no defraudarte en todo lo que falte.

En general agradezco a cada uno de de mis familiares por todo su apoyo en los momentos difícil.

Agradezco Al profesor Jorge Enrique Rodríguez Páez, por su orientación durante este trabajo de grado, por que en los momentos difíciles en que yo deje de creer que esto era posible el siempre con sus comentarios saco lo mejor de este proyecto y porque mas que mi profesor fue mi amigo. Gracias profe por un día dejarme trabajar con usted y permitirme ser parte de una linda familia como es CYTEMAC.

Agradezco a los jurados por sus valiosos aportes que realizaron durante la corrección de este proyecto y que permitieron el fortalecimiento del mismo

Agradezco a la empresa ICOBANDAS S.A por permitirme realizar la fabricación de cada una de las mezclas, en especial agradezco al ingeniero Hugo Aristizabal jefe del departamento técnico por sus dedicación, sencillez, buen humor y conocimientos que permitieron el desarrollo de este proyecto, también hago una mención especial a los muchachos del laboratorio del departamento técnico de la empresa ICOBANDAS S.A: Don Jaime, Don Germán y Jhon, a ellos que son los artífices de que hoy me encuentre finalizando esta etapa de mi vida mi gratitud y amistad eterna.

Agradezco a todos mis profesores que gracias a sus conocimientos y a su dedicación hoy me siento un poco menos inteligente, pero con el propósito de seguir aprendiendo. Ustedes realizan una labor intensa que cada día fortalece más el programa de Ingeniería Física. Un agradecimientos especial al Maestro (Luis Fernando Echeverry), por que en mas de una vez me dijo “maestro vaya estudie” maestro como dijo un amigo hoy estudie y estoy aquí, al profe W (Jorge Coronel) porque para todos es como un padre siempre valorando lo que hacemos y empujándonos para continuar adelante, a el Doctor C “Cesar Quinayas” porque es un ejemplo para mi en el campo de la electrónica, a Diego Alberto Bravo por inculcarnos la disciplina en el ámbito de la electrónica, y en general a todos con los que me lleve bien y con los que no gracias.

Agradezco en especial al grupo de Física de Bajas Temperaturas (FISBATEM) porque fue mi laboratorio adoptivo durante varios meses aprendí mucho de ellos, a su director Gilberto Bolaños por ser mas que un profesor un amigo conmigo colaborándome en los momentos difíciles.

Hace mas de 7 años dije que uno en estas etapas de la vida como el colegio y la universidad no viene a hacer ni conocer amigos, gracias a Dios la vida me ha demostrado cada segundo lo equivocado que estaba, la amistad es lo mas importante para el ser humano y para cada uno de ustedes estos agradecimientos:

Luisa a mi querida Luisa, a ti agradecerte por todo lo que me has enseñado durante estos años por cada una de esas sonrojadas (jejejeje), por hacerme temblar, por hacerme reír, por estar hay siempre así pelaríamos. Contigo he vivido muchas cosas que me han hecho crecer como persona, te tengo un cariño especial Luisa y tú lo sabes, ojala la vida y Dios nos permitan continuar compartiendo durante mucho mas tiempo así como lo hemos hecho hasta hoy. Luisa liebe dich und ich werde dich immer lieben.

A mi eterna amiga Lina Jaller, en la vida uno no cree que sea posible encontrar seres humanos como tu, linita gracias por tu cariño, por tu tiempo, por los abrazos así no me gusten gracias, siempre estarás en mi corazón por esa amistad sincera, por tu transparencia y mas que todo por esa cantidad de dulce que me hacías comer (jejejeje), gracias gracias linita.

A Chucho (Jesús Ernesto Ramos) y a Fredy (Fredy Andrés Burbano) mis mejores amigos, dos personas sinceras, transparentes, en las que puede depositar toda mi confianza. Gracias a ustedes dos amigos por escucharme por hacerme reír por darme fuerzas. A Chucho que decirte amigo siempre continua luchando hay que ponerle un poco mas de positivismo a las cosas y dejar de ser tan meticulosos, no mentiras Chucho mi eterna amistad y a Fredy fueron duras las batallas durante esta carrera gracias por tus concejos por tu amistad, yo creo Fredy que el día de mi sustentación después de eso por un nos instante iré a eso que llamamos Felicilandia donde esta cabellos de fuego y marcelinda jejejeje tu me entiendes Fredy.

A mis casi hermanos del Grupo CYTEMAC, fueron muchos años aprendiendo de ustedes de los que ya han partido y de los que quedan, mi trabajo no fue de

pechiny, ni de precipitación, ni de catálisis, ni de foto degradación, pero gracias a ustedes aprendí de todo aquí una pequeña frase para cada uno:

Diego Campo: Maestro y compañero me enseñaste lo que se.

Rodrigo (Simpson): Alegría, gracias por tu humor.

Carol Aguilar: Gracias por tus enseñanzas en este tema.

Claudia Fernández (Mamá Claudia): La mamá del lab. Por siempre gracias por el orden y concejos.

Carlitos: Genio, un excelente químico que siempre nos ha ayudado y una persona integra sencilla.

Paola: Loca, Tulia gracias por trasnochar, reír, molestar, ponerle la tranquilidad a las situaciones complicadas.

Marly: como ella los dijo Negrera jejej pero de cariño, gracias por escucharme siempre.

Oscar Anacona: jugaste el Blaseleirao pero no te quedas hay Oscar, gracias por la molestadera de todo este tiempo nos reímos mucho compadre.

Gracias también a: Juan Pablo Yassno, a las Niñas de química, Sandra Briseño, Mónica, Andrés (calidoso), Eveth y a los profesores del grupo Claudia Villaquiran, Sonia Gaona y Oscar Bermúdez.

Y por ultimo y sin ser menos importantes gracias a: Yovana, Erika, Anita, Maria Fernanda y Lesly. Fueron como mis hermanitas de fono, gracias por hacerme reír, bailar y enseñarme las cosas sencillas de la vida, nunca pensé conocerlas de la forma como nos conocimos. Un agradecimiento especial para Karen Ijaji (Manuelita), con tus locuras me llenaste de alegría la pasamos muy bueno en cada salida siempre estarás presente en mis recuerdos por tu sencillez y espontaneidad. A ti Mónica (linterna Verde) que decirte.... Los mas lindos recuerdos, las galletas, las insoladas, las idas a la panadería, las trasnochadas, las llamadas, la ida al anfi, gracias porque atreves tuyo conocí a todas estas hermosas niñas. Siempre te llevare en mi corazón mas cosas quisiera decir pero.... Espero en algo poderles a ver aportado en sus vidas niñas.

RESUMEN

Durante el desarrollo de este trabajo de grado se estudiaron los cambios que experimenta una arcilla caolinítica, obtenida en la zona de la Tetilla-Popayán, al ser sometida a tratamientos térmicos y químicos. Estos tratamientos se realizaron con el objetivo de potencializar el uso de esta materia prima y ampliar el abanico de sus posibles aplicaciones industriales. Los sólidos obtenidos, después de realizar cada uno de los tratamientos, fueron caracterizados utilizando diferentes técnicas tales como espectroscopia infrarroja, difracción de rayos X, Microscopia Electrónica de Barrido y absorción de nitrógeno. Estas técnicas permitieron identificar las características microestructurales de los sólidos así como determinar la temperatura de transición caolín-metacaolín, otro parámetro de interés fue el valor de superficie específica del sólido y los cambios que experimenta al someter al sólido a tratamientos químicos. Los sólidos que presentaron cambios adecuados en sus propiedades fueron producidos en masa y posteriormente utilizados para la fabricación de mezclas de caucho.

Con relación a las bandas, se estudiaron las características mecánicas que ellas adquieren al incorporarles las arcillas tratadas como material semireforzantes; específicamente, se estudio el efecto de estos materiales al sustituir la sílice normalmente se utiliza en el proceso normal de fabricación de las bandas. Se estudio la reometria de diversas formulaciones de caucho, así como sus propiedades mecánicas después de la vulcanización. Para ello se determino su resistencia a la abrasión y se realizaron los ensayos de flexometria, tensión, desgarró, dureza y adhesión. Todas las pruebas y el desarrollo de las formulaciones, se realizaron en el departamento técnico de la empresa ICOBANDAS S. A

CONTENIDO

	Pág.
AGRADECIMIENTOS.....	<i>iii</i>
RESUMEN.....	<i>vi</i>
ÍNDICE.....	<i>vii</i>
LISTA DE FIGURAS.....	<i>x</i>
LISTA DE TABLAS.....	<i>xv</i>
CAPITULO 1. ASPECTOS GENERALES DEL PROYECTO.....	1
1. INTRODUCCIÓN.....	2
1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	3
1.2. JUSTIFICACIÓN.....	4
1.3. OBJETIVOS.....	5
1.3.1. Objetivo General.....	5
1.3.2. Objetivos Específicos.....	5
CAPITULO 2. ASPECTOS GENERALES DE LOS ALUMINO-SILICATOS: ARCILLA CAOLINÍTICA DE LA ZONA TETILLA-POPAYÁN.....	6
2. CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS Y ESTRUCTURALES DE LOS ALUMINO-SILICATOS.....	7
2.1. FILOSILICATOS.....	10
2.2. EL CAOLÍN CARACTERÍSTICAS Y USOS.....	13
2.3. CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LA ARCILLA CAOLINÍTICA DE LA ZONA TETILLA- POPAYÁN.....	17
2.3.1. Toma de Muestras.....	17
2.3.2. Estructura Cristalina.....	20
2.3.3. Grupos Funcionales Presentes en el Solido.....	22
2.3.4. Morfología y Tamaño de Partícula.....	27
2.3.5. Superficie Específica.....	29
2.4. CONCLUSIONES PRELIMINARES.....	33
2.5. BIBLIOGRAFÍA.....	34
CAPÍTULO 3. TRATAMIENTO TÉRMICO DE LA ARCILLA CAOLINÍTICA DE LA TETILLA-POPAYÁN.....	37
3. MODIFICACIÓN DE LOS MINERALES UTILIZANDO TRATAMIENTOS TÉRMICOS.....	38
3.1. TRANSICIÓN CAOLÍN-METACAOLÍN.....	40

3.2. ESTUDIO DEL TRATAMIENTO TÉRMICO DE LA ARCILLA CAOLINÍTICA DE LA TETILLA-POPAYÁN.....	42
3.2.1. Transformación de la Estructura Cristalina.....	43
3.2.2. Uso de la Espectroscopia Infrarroja para Estudiar la Transformación de la Arcilla Caolinítica.....	46
3.2.3. Modificación de la Morfología y Tamaño de Partícula de la Arcilla por el Tratamiento Térmico.....	59
3.2.4. Superficie Específica.....	63
3.3. CONCLUSIONES PREVIAS.....	66
3.4. BIBLIOGRAFÍA.....	67
CAPÍTULO 4. ACTIVACIÓN QUÍMICA DE LA ARCILLA CAOLINÍTICA DE LA TETILLA-POPAYÁN.....	69
4. EFECTO DEL TRATAMIENTO QUÍMICO SOBRE LAS ARCILLAS...	70
4.1. ESTUDIO DE LA ACTIVACIÓN QUÍMICA DE LA ARCILLA CAOLINÍTICA DE LA TETILLA-POPAYÁN.....	72
4.1.1. Uso de la Espectroscopia IR para Estudiar la Activación Química de la Arcilla Caolinítica de la Tetilla-Popayán.....	73
4.1.2. Modificación de la Morfología de la Arcilla Caolinítica de la Tetilla-Popayán por la Activación Química.....	80
4.1.3. Superficie Específica.....	86
4.2. CONCLUSIONES PREVIAS.....	89
4.3. BIBLIOGRAFÍA.....	90
CAPÍTULO 5. USO DE LA ARCILLA CAOLINÍTICA DE LA TETILLA-POPAYÁN COMO MATERIAL DE RELLENO EN LAS BANDAS DE CAUCHO.....	92
5. ASPECTOS GENERALES DEL CAUCHO.....	93
5.1. PROCESOS DE OBTENCIÓN DE LAS BANDAS DE CAUCHO...	94
5.2. MATERIALES DE RELLENO EN CAUCHO.....	97
5.3. ASPECTOS GENERALES: Utilización del Caolín como Material de Relleno.....	99
5.3.1. Formulación y Producción de Bandas.....	100
5.3.2. Caracterización Mecánica de las Bandas.....	103
5.3.2.1. Reometría.....	104
5.3.2.2. Propiedades de Elongación y Desgarro.....	108
5.3.2.3. Resistencia a la Abrasión.....	112
5.3.2.4. Resistencia al Flex y Pruebas de Adhesión.....	115
5.4. CONCLUSIONES PREVIAS.....	120
5.5. BIBLIOGRAFÍA.....	121
5.6. Anexo I.....	123
5.7. Anexo II.....	128

CAPITULO 6. TRABAJOS FUTUROS.....	132
CAPITULO 7. DIVULGACIÓN DEL TRABAJO.....	134

LISTA DE FIGURAS

Figura		pág.
2.1	<i>Tetraedro de silicio aislado.....</i>	7
2.2	<i>Disposición de los sorosilicatos.....</i>	8
2.3	<i>Disposición de los ciclosilicatos.....</i>	8
2.4	<i>Cadenas de tetraedros (a) sencilla y (b) doble.....</i>	8
2.5	<i>Disposición laminar de los tetraedros de silicio.....</i>	9
2.6	<i>Disposición tridimensional de los tetraedros de silicio.....</i>	9
2.7	<i>Unión de la capa tetraédrica y octaédrica.....</i>	10
2.8	<i>Estructura cristalina del caolín.....</i>	14
2.9	<i>Caolín natural.....</i>	15
2.10	<i>Mapa de distritos mineros, Departamento del Cauca.....</i>	18
2.11	<i>Vereda “La Tetilla” nor-occidente del municipio de Popayán.....</i>	19
2.12	<i>Yacimiento arcilla caolinítica vereda La Tetilla.....</i>	19
2.13	<i>Proceso de secado natural de las muestras recolectadas.....</i>	20
2.14	<i>Tamiz malla 60µm, utilizado durante el proceso de tamizado de la arcilla caolinítica natural.....</i>	20
2.15	<i>Difractograma de rayos X correspondiente a la muestra CTT.....</i>	22
2.16	<i>Preparación de la muestra y montaje de la misma en el equipo para obtener su espectro IR.....</i>	23
2.17	<i>Espectro IR correspondiente a la muestra de arcilla caolinítica natural (CTT), extraída de la mina ubicada en la Tetilla-Popayán...</i>	23
2.18	<i>Resultados de la deconvolución del espectro IR de la muestra CTT, correspondiente a las regiones: (a) entre 4000 y 3000 cm⁻¹, (b) 1300-830 cm⁻¹, y (c) 830-400 cm⁻¹.....</i>	25
2.19	<i>Fotografías obtenidas con microscopía electrónica de barrido de la muestra CTT.....</i>	27
2.20	<i>Espectro EDS de la muestra CTT.....</i>	28
2.21	<i>Isotherma de absorción de N₂ a 76 K, para la arcilla caolinítica natural (CTT). El volumen absorbido se expresa en condiciones estándares de presión y temperatura (STP).....</i>	30
2.22	<i>Linealización datos experimentales según el modelo BET para la muestra CTT.....</i>	31
3.1	<i>Materiales obtenidos a partir de una arcilla al ser sometida a tratamientos térmicos a diferentes temperaturas.....</i>	41
3.2	<i>Cámara del horno Maxtermo utilizado para realizar el tratamiento térmico de las muestras de arcilla caolinítica de interés.....</i>	42
3.3	<i>Programa de calentamiento utilizado para tratar térmicamente las muestras de arcilla caolinítica de la zona Tetilla Popayán.....</i>	43

3.4	<i>Difractogramas de rayos X correspondiente a las muestras: (a) CTT-500(a), (b) CTT-600, (c) CTT-700, (d) CTT-800 y (e) CTT-100</i>	44
3.5	<i>Difractogramas de rayos-x correspondientes a las muestras:(a) CTT y (b) CTT-700.....</i>	45
3.6	<i>Espectros IR de muestras tratadas térmicamente a diferentes temperaturas: (a) entre temperatura ambiente y 500°C(I) sin tratamiento (CTT); (II) 300°C; (III) 400°C y (IV) 500°C); (b):entre 600 y 700°C ((V) 600°C; (VI) 650°C; (VII) 675°C y (VIII) 700°C) y (c) entre 750 y 1000°C ((IX)750°C; (X)800°C; (XI)850°C; (XII) 950°C y (XIII) 1000°C).....</i>	46
3.7	<i>Deconvolución de las bandas ubicadas entre 3000 y 4000 cm⁻¹ para los espectros IR correspondientes a la muestra sin tratamiento térmico (a) y tratadas a: 300°C (b), 400°C (c), 500°C (d), 600°C (e), 650°C (f), 6750°C(g), 700°C(h), 750 °C (i), 800 °C (j), 850 °C (k), 950 °C (l) y 1000°C(m).....</i>	48
3.8	<i>Evolución de los grupos hidroxilo relacionados con bandas ubicadas en la región de 4000 a 3000 cm⁻¹, en función de la temperatura.....</i>	51
3.9	<i>Evolución de las áreas integradas, A_b/A_T, correspondiente a las bandas a: (a) 3695 cm⁻¹, (b) 3629 cm⁻¹, (c) 3464 cm⁻¹ y (d) 3230 cm⁻¹.....</i>	52
3.10	<i>Deconvolución de las bandas ubicadas entre 830 y 1300 cm⁻¹ para los espectros IR correspondientes a la muestra sin tratamiento térmico (a) y tratadas a: 300°C (b), 400°C (c), 500°C (d), 600°C (e), 650°C (f), 6750°C(g), 700°C(h), 750 °C (i), 800 °C (j), 850 °C (k), 950 °C (l) y 1000°C(m).....</i>	53
3.11	<i>Evolución de las áreas integradas, A_b/A_T, correspondiente a la bandas a 910 cm⁻¹.....</i>	55
3.12	<i>Deconvolución de las bandas ubicadas entre 400 y 830 cm⁻¹ para los espectros IR correspondientes a la muestra sin tratamiento térmico (a) y tratadas a: 300°C (b), 400°C (c), 500°C (d), 600°C (e), 650°C (f), 6750°C(g), 700°C(h), 750 °C (i), 800 °C (j), 850 °C (k), 950 °C (l) y 1000°C(m).....</i>	56
3.13	<i>Evolución de las áreas integradas, A_b/A_T, correspondiente a las bandas a: (a) 756 cm⁻¹, (b) 532 cm⁻¹ y (c) 471 cm⁻¹.....</i>	59
3.14	<i>Fotografías tomadas con el microscopio electrónico de barrido de la muestra CTT-500 a diferentes magnificaciones: (a) 300X, (b) 1700X (c) a 1700X acompañada del espectro EDS.....</i>	60
3.15	<i>Fotografías tomadas con el microscopio electrónico de barrido de la muestra CTT-700 a diferentes magnificaciones: (a) 300X, (b) 1500X y (c) a 3000X acompañada del espectro EDS.....</i>	61

3.16	<i>Fotografías tomadas con el microscopio electrónico de barrido de la muestra CTT-850 a diferentes magnificaciones: (a) 300X, (b) 1000X y (c) a 3000X acompañada del espectro EDS.....</i>	62
3.17	<i>Isoterma de absorción de N₂ a 76 K, para la arcilla caolinítica tratada térmicamente a 700°C (CTT-700). El volumen absorbido se expresa en condiciones estándares de presión y temperatura (STP).....</i>	63
3.18	<i>Linealización datos experimentales según el modelo BET para la muestra CTT-700.....</i>	64
4.1	<i>Espectros IR para una mormorillonita tratada químicamente con HCl 6M a 95°C por 0, 8, 12, 18 y 30 horas. Q representa el cuarzo</i>	71
4.2	<i>Material utilizado en el proceso de activación química de la arcilla: (a) caolinítica: sistema de reflujo y (b) horno para secado de muestra.....</i>	72
4.3	<i>Características de la muestra de arcilla caolinítica activada químicamente al someterla a la acción de una solución de HCl 3M (CTT-3M): (a) microestructura de la muestra obtenida con MEB (2500X) y (b) espectro del análisis EDS.....</i>	73
4.4	<i>Espectros IR correspondiente a las muestra de arcilla caolinítica tratadas químicamente con HCl 6M: (I) arcilla caolinítica natural (CTT), y (II) atacada químicamente (CTT-6M), así como las tratadas térmicamente a: (III) 500°C (CTT-500-), (IV) 700°C (CTT-700-6M) y (V) 850°C (CTT-850-6M).....</i>	74
4.5	<i>Deconvolución de las bandas ubicadas entre 3000 y 4000 cm⁻¹ para los espectros IR correspondientes a las muestras tratadas térmica y químicamente: (a) CTT-6M, (b) CTT-500-6M, (c) CTT-700-6M y (d) CTT-850-6M.....</i>	75
4.6	<i>Evolución de las áreas integradas, A_b/A_T, correspondiente a las bandas a: (a) 3690 cm⁻¹, (b) 3630 cm⁻¹, (c) 3450 cm⁻¹ y (d) 3190 cm⁻¹, de las muestras de interés.....</i>	76
4.7	<i>Deconvolución de las bandas ubicadas entres 830 y 1300 cm⁻¹ de los espectros IR correspondientes a muestras tratadas térmicamente y químicamente: (a) CTT-6M, (b) CTT-500-6M, (c) CTT-700-6M y (d) CTT-850-6M.....</i>	77
4.8	<i>Evolución de las áreas integradas, A_b/A_T, correspondiente a la bandas a 910 cm⁻¹.....</i>	78
4.9	<i>Deconvolución de las bandas ubicadas entres 830 y 400 cm⁻¹ para los espectros IR correspondientes a las muestras tratadas térmica y químicamente: (a) CTT-6M, (b) CTT-500-6M, (c) CTT-700-6M y (d) CTT-850-6M.....</i>	78

4.10	<i>Evolución de las áreas integradas, A_b/A_T, correspondiente a las bandas a: (a) 756 cm^{-1}, (b) 532 cm^{-1} y (c) 471 cm^{-1}, presentes en los espectros IR de las muestras de interés.....</i>	80
4.11	<i>Resultados de microscopia electrónica de barrido para la muestra CTT-6M a magnificaciones de: (a) 300X, (b) 1000X y (c) 3000X, esta ultima con los resultados de espectroscopia EDS.....</i>	81
4.12	<i>Resultados de microscopia electrónica de barrido para la muestra CTT-500-6M para diferentes magnificaciones: (a) 300X, (b) 1000X y (c) 3000X; esta ultima acompañada de los resultados de espectroscopia EDS.....</i>	82
4.13	<i>Resultados de microscopia electrónica de barrido para la muestra CTT-700-6M para diferentes magnificaciones: (a) 300X, (b) 1000X y (c) 3000X; esta ultima acompañada de los resultados de espectroscopia EDS.....</i>	84
4.14	<i>Microscopia electrónica de barrido para la muestra CTT-850-6M a: (a) 300X, (b) 1000X y (c) 3000X; esta ultima acompañada de los resultados de espectroscopia EDS.....</i>	85
4.15	<i>Isoterma de absorción de N_2 a 76K, correspondiente a la arcilla caolinítica tratada térmicamente a 700°C y activada con una solución de HCl 6M (CTT-700-6M). El volumen absorbido se expresa en condiciones estándares de presión y temperatura.....</i>	86
4.16	<i>Linealización de los datos experimentales obtenidos utilizando el modelo BET para la muestra CTT-700-6M.....</i>	87
5.1	<i>Mecanismo de vulcanización del caucho.....</i>	95
5.2	<i>Clasificación de las cargas de acuerdo a su tamaño de partícula...</i>	98
5.3	<i>Superficie química del negro de humo y la sílice.....</i>	99
5.4	<i>Proceso de mezclado para la fabricación de las mezclas de caucho.....</i>	102
5.5	<i>Calandra de tres rodillos utilizada para la incorporación de la lona al caucho.....</i>	102
5.6	<i>Prensa caliente utilizada para realizar el proceso de vulcanización</i>	103
5.7	<i>El Reómetro Marca Monsanto 100S, que se utilizo para realizar los ensayos de reología de las muestras.....</i>	105
5.8	<i>Reograma típico obtenido utilizando un reómetro de disco oscilante para conocer el comportamiento de una mezcla de caucho.....</i>	106
5.9	<i>Efecto de los tres tipos de caolines (CTT, CTT-700 y CTT-700-6M) sobre el incremento del par de las formulaciones vulcanizadas a 150°C.....</i>	107
5.10	<i>Efecto de la mezcla de sílice y caolín, en partes iguales, sobre el incremento del par de torsión de las formulaciones vulcanizadas a 150°C.....</i>	108

5.11	<i>Máquina universal que se utilizó para realizar las pruebas de elongación y desgarro.....</i>	109
5.12	<i>Probetas utilizadas para realizar los ensayos de: (a) Tensión-elongación y (b) desgarro.....</i>	110
5.13	<i>Curva de tensión-deformación para los compuestos de caucho.....</i>	110
5.14	<i>Prueba de abrasión: (a) equipo de abrasión utilizado para el ensayo, (b) probeta utilizada para la medición de la abrasión, y (c) desgaste de la probeta utilizada.....</i>	113
5.15	<i>Durómetro “Shore A” utilizado para determinar la dureza de los cauchos.....</i>	114
5.16	<i>Prueba de flexión: (a) Flexómetro de De Mattia, y (b) Probeta utilizada para realizar las pruebas.....</i>	116
5.17	<i>Pruebas de adhesión caucho caucho (CC), y caucho lona (CL): (a) tensiómetro utilizado para la medición de la adhesión, y (b) probeta utilizada.....</i>	118

LISTA DE TABLAS

Tabla		pág.
2.1	<i>Clasificación de los filosilicatos.....</i>	11
2.2	<i>Datos cristalográficos del caolín.....</i>	14
2.3	<i>Contantes físicas representativas del caolín.....</i>	15
2.4	<i>Principales productores de caolín y su producción anual.....</i>	16
2.5	<i>Asignación de grupos funcionales a las bandas fundamentales obtenidas del proceso de deconvolución. Adicionalmente se indica el área integrada (Ab/AT) correspondiente a cada una de ellas.....</i>	26
2.6	<i>Resultados de EDS obtenidos para la muestra de arcilla caolinítica natural (CTT).....</i>	28
2.7	<i>Propiedades texturales del la arcilla caolinítica natural CTT (S_{BET}, superficie específica; V_{mP}, volumen de microporos; T_P, tamaño del poro; T_{mP}, tamaño medio de partícula y D_P, diámetro medio de poro).....</i>	31
3.1	<i>Resultados de EDS obtenidos para la muestra de Arcilla caolinítica natural (CTT-500).....</i>	61
3.2	<i>Resultados de EDS obtenidos para la muestra de Arcilla caolinítica tratada térmicamente a 700°C (CTT-700).....</i>	62
3.3	<i>Resultados de EDS obtenidos para la muestra de Arcilla caolinítica tratada térmicamente a 850°C (CTT-850).....</i>	63
3.4	<i>Propiedades texturales del la arcilla caolinítica tratada térmicamente CTT-700 (S_{BET}, superficie específica; V_{mP}, volumen de microporos; T_P, tamaño del poro; T_{mP}, tamaño medio de partícula y D_P, diámetro medio de poro).....</i>	65
4.1	<i>Resultados de EDS obtenidos para la muestra de arcilla caolinítica tratada a químicamente con 3M de HCl durante 6 horas (CTT-3M).....</i>	73
4.2	<i>Resultados de EDS obtenidos para la muestra de Arcilla caolinítica natural tratada químicamente con una disolución 6M de HCl (CTT-6M).....</i>	82
4.3	<i>Resultados de EDS obtenidos para la muestra de Arcilla caolinítica tratada inicialmente a 500°C y luego químicamente con una solución 6M de HCl durante 6 horas (CTT-500-6M).....</i>	83
4.4	<i>Resultados de EDS obtenidos para la muestra de Arcilla caolinítica tratada a 700°C y luego químicamente con una solución 6M de HCl durante 6 horas (CTT-700-6M).....</i>	84

4.5	<i>Resultados de EDS obtenidos para la muestra de Arcilla caolinítica tratada a 850°C y luego químicamente con una solución 6M de HCl durante 6 horas (CTT-850-6M).....</i>	86
4.6	<i>Propiedades texturales de la arcilla caolinítica tratada térmicamente CTT-700-6M (S_{BET}, superficie específica; V_{mP}, volumen de microporos; T_P, tamaño del poro; T_{mP}, tamaño medio de partícula y D_P, diámetro medio del poro).....</i>	88
5.1	<i>Formulación para la mezcla de caucho donde se reemplazo totalmente la sílice por caolín CTT, CTT-700 y CTT-700-6M.....</i>	100
5.2	<i>Formulación de la mezcla de caucho donde se utilizaron 25 partes de sílice y caolín CTT, CTT-700, CTT-700-6M.....</i>	101
5.3	<i>Propiedades reológicas correspondiente las formulaciones de caucho estudiadas.....</i>	107
5.4	<i>Resultados de los ensayos de deformación-elongación y desgarró para las diferentes formulaciones de interés.....</i>	111
5.5	<i>Resultados de abrasión, dureza y gravedad específica para las formulaciones de caucho estudiadas en este trabajo.....</i>	115
5.6	<i>Resultados de la prueba de flexión para las formulaciones conformadas en este trabajo.....</i>	117
5.7	<i>Resultados de adhesión caucho caucho (CC) y caucho lona para las diferentes formulaciones (CL) conformadas en este trabajo.....</i>	119

CAPÍTULO 1

ASPECTOS GENERALES DEL PROYECTO

1. INTRODUCCIÓN

El caolín es un material ampliamente utilizado como relleno en el papel, las pinturas, los cerámicos, los cauchos, entre otros, debido a sus propiedades físicas y químicas entre las cuales se pueden destacar: alto punto de fusión, que oscila alrededor de los 1850°C, gravedad específica (2.62), índice de refracción (1.57), pequeño tamaño de partícula, baja conductividad del calor y de la electricidad, estructura y, principalmente, por su bajo costo de obtención.

En este trabajo se estudiaron las modificaciones que sufre el caolín cuando se somete a tratamientos térmicos y a ataques químicos, en medio ácido, procesos a los cuales fue sometido para modificar algunas de sus propiedades. Para determinar las modificaciones que experimenta el caolín al ser sometido a este tipo de tratamientos se utilizaron diferentes técnicas de caracterización como: difracción de rayos X (DRX) para determinar las fases cristalinas presentes en las muestras, espectroscopia infrarroja (FTIR) para conocer la evolución de los grupos funcionales en las muestras, y para determinar la morfología y el tamaño de la partícula se usó microscopía electrónica de barrido (MEB). Un ensayo importante que se realizó fue la medición de la superficie específica (BET) del polvo cerámico para determinar como variaba este parámetro en el caolín con los diferentes tratamientos; la superficie específica permite determinar el grado de reactividad del un material en polvo y su capacidad catalizadora, funcionalidad de interés para el presente trabajo.

Además de las caracterizaciones anteriormente mencionadas, se estudió el efecto del caolín como material de relleno de las mezclas de caucho elaboradas por la empresa ICOBANDAS S.A. Para ello se realizaron los diferentes ensayos sobre propiedades mecánicas que tiene establecidos el departamento técnico de la empresa y así poder evaluar el comportamiento de las mezclas elaboradas con caolín natural y con caolín tratado química y/o térmicamente.

1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La empresa ICOBANDAS S.A es una empresa Caucana dedicada a la fabricación de bandas transportadoras de caucho, proceso en el que se utiliza la Sílice (SiO_2) como material de relleno. Colombia no es un gran productor de Sílice y no puede satisfacer su demanda interna, por lo que la empresa se ve obligada a comprar a empresas importadoras que ofrecen este producto proveniente de Venezuela, Brasil, Estados Unidos y China, generando, en muchas ocasiones, sobrecostos y traumatismos en los procesos de producción.

Otro aspecto a considerar en esta problemática es que el caolín con fórmula estructural $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ y composición química teórica SiO_2 (46.54%); Al_2O_3 (39.50%); H_2O (13.96%) y por lo tanto con un alto contenido de sílice en su estructura, es una materia prima de relativa abundancia en el Departamento del Cauca. Por tal razón, el caolín se puede considerar como una alternativa para sustituir la Sílice (SiO_2) que se utiliza, actualmente, en el proceso de fabricación de las mezclas de caucho elaboradas por la empresa ICOBANDAS S.A.

A pesar de su alto contenido de sílice existen ciertas dificultades para utilizar el caolín como material de relleno en este proceso industrial. Entre ellas se destacan la baja reactividad química que presenta el caolín al ser mezclado con el caucho, así como su tamaño de partícula y baja superficie específica en su estado natural.

En este trabajo se estudió el uso de tratamientos térmicos y químicos en medio ácido, para mejorar la reactividad del caolín y por lo tanto obtener mejores características del mismo con el fin de favorecer su uso como material de relleno en la composición de las mezclas de caucho. Además se estudiaron las propiedades mecánicas de mezclas conformadas utilizando esta materia prima y se determinó el efecto de la presencia del mismo en la composición de las mezclas.

1.2. JUSTIFICACIÓN

La gran cantidad de fuentes de caolín en el Departamento del Cauca, y en especial en las zonas rurales del municipio de Popayán, plantea la necesidad de caracterizar esta materia prima para determinar, con base en los resultados de la caracterización, sus potenciales aplicaciones y definir nuevos productos que permitan generar un valor agregado a las mismas.

La empresa ICOBANDAS S.A se planteó la necesidad de encontrar materias primas ricas en sílice, que se encuentren dentro de la región, y que puedan ser utilizadas como material de relleno en el proceso de fabricación de sus bandas transportadoras de caucho. Esta materia prima rica en sílice debe cumplir con características específicas que exige el proceso utilizado por la empresa y debe permitir, además, reducir, o por lo menos mantener, los costos de producción, garantizando la autosuficiencia de esta materia prima, por la cercanía a las fuentes, minas, que podrían suministrarlo.

Este trabajo tuvo una justificación de tipo académico y otra de tipo industrial. Desde el punto de vista de la academia, con la ejecución del proyecto tuve la oportunidad de aplicar, afianzar y ampliar los conocimientos que he adquirido durante el desarrollo de la carrera en Ingeniería Física, especialmente en el área de los materiales que es una de las líneas de formación del programa. Industrialmente, el desarrollo del proyecto, me permitió estructurar un conocimiento acerca de la obtención de un material con unas características predeterminadas para ser usado en el proceso de fabricación de bandas transportadoras de caucho por la empresa ICOBANDAS S.A. Adicionalmente, la realización de las actividades del proyecto permitieron afianzar los canales de comunicación entre la academia y la industria.

1.3. OBJETIVOS

1.3.1. Objetivo General

Estudiar el efecto de la incorporación de caolín como material de relleno de las bandas transportadoras de caucho fabricadas por la empresa ICOBANDAS S.A.

1.3.2. Objetivos Específicos

- Identificar los yacimientos de caolín que se encuentran en los alrededores del municipio de Popayán y seleccionar el material más adecuado para utilizar como material de relleno en las bandas transportadoras de caucho.
- Caracterizar fisicoquímicamente las muestras de caolín recolectadas en las minas localizadas en la zona de la Tetilla – Popayán.
- Determinar el efecto de los tratamientos térmicos y químicos sobre la estructura cristalina del caolín, así como sobre su superficie específica.
- Determinar el efecto de la incorporación del caolín, sin y con tratamiento térmico o químico, como material de relleno en las bandas transportadoras de caucho elaboradas por la empresa ICOBANDAS S.A, sobre las propiedades mecánicas y funcionales de las mismas.

CAPÍTULO 2

ASPECTOS GENERALES DE LOS ALUMINO-SILICATOS: ARCILLA CAOLINÍTICA DE LA ZONA TETILLA-POPAYÁN.

2. CARACTERISTICAS FISICO-QUIMICAS Y ESTRUCTURALES DE LOS ALUMINO-SILICATOS

Los aluminio-silicatos son los principales componentes de la corteza terrestre, la mayoría de ellos son representados por formulas químicas muy complicadas en donde se tiene como unidad fundamental el tetraedro de silicio $[\text{SiO}_4]^{4-}$. En general, los aluminio-silicatos forman estructuras tridimensionales en forma de cadenas, láminas, etc. [1,2]

Las propiedades fisicoquímicas de los aluminio-silicatos dependen de la forma como se disponen sus átomos más que de los elementos químicos que constituyen su formula. Más concretamente, dependen de la forma en que se dispone y enlaza la unidad fundamental de los silicatos, el tetraedro de silicio $[\text{SiO}_4]^{4-}$ [3], con los iones adicionales que existen en el material.

La diferencia entre los distintos grupos en que se dividen los aluminio-silicatos está relacionada, principalmente con la forma en que estos tetraedros se unen. De acuerdo a esto los silicatos se pueden clasificar en las siguientes sub familias:

1. Nesosilicatos. Constituyen el tipo más simple de minerales, en los cuales las unidades fundamentales (tetraedros de silicio figura 2.1) están aislados y se unen a través del enlace iónico que se establece entre los cationes de cada unidad fundamental y los otros cationes que existen en la estructura; es la estructura atómica más sencilla y la Olivina $((\text{Mg,Fe,Mn})_2\cdot\text{SiO}_4)$, es el más común de este tipo de silicatos. Debido a que esta familia de silicatos contiene una proporción relativamente alta de hierro y magnesio, tienden a ser densos y oscuros [4].

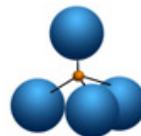


Figura 2.1. Tetraedro de silicio aislado.

2. Sorosilicatos. Son minerales constituidos por dos tetraedros de silicio en los cuales se comparte un ion de oxígeno y son conocidos como silicato en islas (figura 2.2), cada tetraedro tiene tres oxígenos activos (oxígenos terminales) y uno inerte (oxígeno puente) [4-5]. Se tiene como ejemplos de esta familia: la Idocrasa $((\text{Ca}_{10}(\text{Mg,Fe})_2\text{Al}_4(\text{SiO}_4)_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{OH})_4)$, Epidota $(\text{Ca}_2(\text{Al, Fe})_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH}))$, y Hemimorfita $(\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O})$, entre otras.

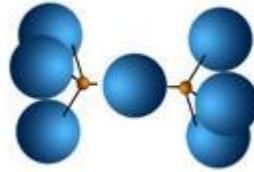


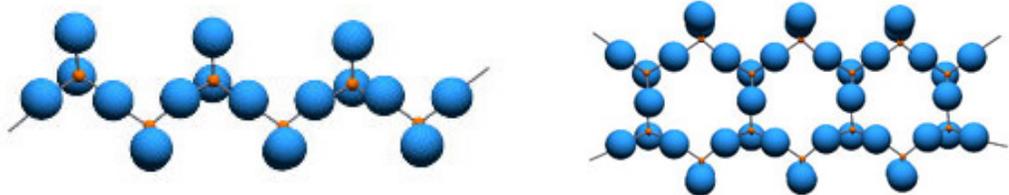
Figura 2.2. Disposición de los sorosilicatos.

3. Ciclosilicatos. Son minerales constituidos por tres, cuatro o seis tetraedros de silicio, unidos entre sí por medio de los aniones de oxígenos formando anillos (figura 2.3). Los minerales de esta familia presentan estructuras un poco complejas pero con uniones muy débiles [6]. Como representantes de esta familia se tienen: la Cordierita ($\text{Al}_3\text{Mg}_2\text{AlSi}_5\text{O}_{18}$), Benitoita ($\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$), Dioptasa ($\text{Cu}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Dravita ($\text{NaMg}_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_4$) y Elbaita ($\text{Na}(\text{Al},\text{Li})_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH},\text{F})_4$), entre muchas otras.



Figura 2.3. Disposición de los ciclosilicatos.

4. Inosilicatos. Son minerales en los cuales los tetraedros de silicio comparten oxígenos adyacentes, formando cadenas simples, o dobles, de extensión indefinida (figura 2.4); presentan una débil unión a través del oxígeno que comparten, siendo los piroxenos y anfíboles los más comunes de este tipo de silicatos, que presentan cadenas sencillas y dobles, respectivamente. Las cadenas generalmente se unen a cationes como el Fe^{2+} , Mg^{2+} y Ca^{2+} para equilibrar la carga [7].



(a)

(b)

Figura 2.4. Cadenas de tetraedros (a) sencilla y (b) doble.

5. Filosilicatos. Son minerales en los que los tetraedros de silicio comparten tres iones de oxígeno (figura 2.5). Esto permite formar una red plana de dimensiones infinitas; la muscovita ($\text{Al Si}_3\text{O}_{10}\text{Al}_2 (\text{OH})_2 \text{K}$), caolinita ($\text{Al}_2 \text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) y sepiolita ($\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), entre otros, son ejemplos de esta familia de silicatos. La presencia de agua en la estructura lubrica las láminas y hace que estos silicatos sean muy apropiados para fabricar piezas cerámicas [4].

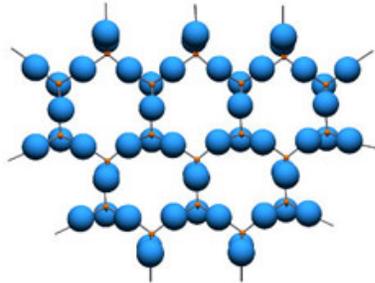


Figura 2.5. Disposición laminar de los tetraedros de silicio.

6. Tectosilicatos. Son minerales en los cuales los tetraedros de silicio forman una red tridimensional: cada tetraedro comparte todos sus oxígenos con los tetraedros vecinos (figura 2.6). Presentan uniones muy fuertes y de difícil alteración y es la más compleja de las disposiciones de los silicatos; el cuarzo (SiO_2) y los feldespatos son los minerales característicos de esta familia de silicatos [5-8].

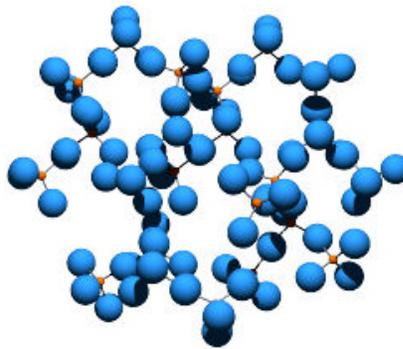


Figura 2.6. Disposición tridimensional de los tetraedros de silicio.

2.1 FILOSILICATOS.

Los filosilicatos presentan una estructura donde se presenta el apilamiento de planos de iones oxígeno e hidroxilos. Como se mencionó anteriormente, los tetraedros de silicio $[\text{SiO}_4]^{4-}$ se unen compartiendo tres de sus oxígenos, con tetraedros vecinos, formando capas de extensión infinita y fórmula $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$. Los tetraedros se distribuyen formando hexágonos y en algunas ocasiones el silicio tetraédrico puede ser sustituido parcialmente por el Al^{3+} o el Fe^{3+} [9].

Las capas tetraédricas de silicio se unen a octaédricas de aluminio para formar estructuras más complejas. El plano de unión entre las capas está formado por los oxígenos de los tetraedros que se encontraban libres, sin compartir (oxígenos apicales), y por grupos $(\text{OH})^-$ de la capa octaédrica, distribuyéndose de tal forma que el $(\text{OH})^-$ queda un en el centro de cada hexágono formado por 6 oxígenos apicales; el resto de los $(\text{OH})^-$ son reemplazados por los oxígenos de los tetraedros (figura 2.7) [9,10].

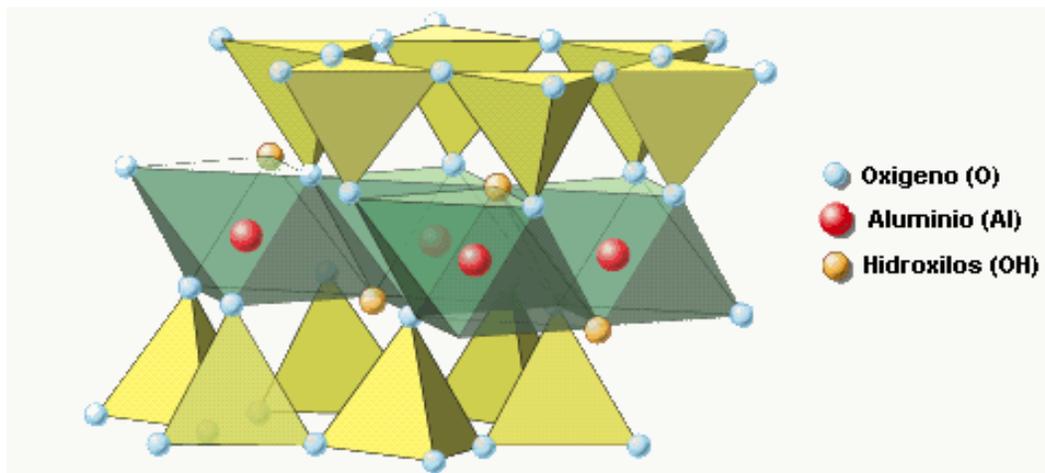


Figura 2.7. Unión de la capa tetraédrica y octaédrica [10].

Los filosilicatos pueden estar formados por dos capas una tetraédrica y otra octaédrica, y se denominan bilaminares: 1:1 o T:O. También pueden contener tres capas, una octaédrica y dos tetraédricas, denominándoseles trilaminares: 2:1 o T:O:T. A la unidad formada por la unión de una capa octaédrica y una o dos capas tetraédricas se la denomina lámina [11].

Si todos los huecos octaédricos están ocupados, la lámina se denomina trioctaédrica (siendo el Mg^{2+} el catión dominante en la capa octaédrica).por otro

lado, si solo están ocupadas dos tercios de las posiciones octaédricas, ella se denomina dioctaédrica (el Al^{3+} es el catión octaédrico dominante) [11,12].

En algunos filosilicatos, como las esmectitas, vermiculitas y micas, las láminas no son eléctricamente neutras, debido a las sustituciones de unos cationes por otros de distinta carga, y el balance de carga se logra con la presencia, en el espacio interlaminar o espacio existente entre dos láminas consecutivas, de cationes o grupos hidroxilo coordinados octaédricamente de manera similar a las capas octaédricas, como sucede en las cloritas. Los cationes interlaminares más frecuentes son los alcalinos (Na y K) o alcalinotérreos (Mg y Ca) [13].

Los filosilicatos se clasifican considerando la naturaleza y disposición de las capas que lo conforman (Tabla 2.1). Como puede verse pertenecen a los filosilicatos grupos de minerales tan importantes como las micas y las arcillas.

Tabla 2.1. Clasificación de los filosilicatos [13].

	DIOCTAÉDRICOS		TRIOCTAÉDRICOS	
BILAMINARES T:O 1:1	CANDITAS	Caolinita	SERPENTINA	Antigorita
		Nacrita		Crisotilo
		Dickita		Lizardita
		Hallosita		Bertierina
TRILAMINARES T:O:T 2:1	ESMECTITAS	Montmorillonita	ESMECTITAS	Saponita
		Beidellita		Hectorita
		Nontronita		
	MICAS	Moscovita	MICAS	Biotita
				Flogopita
				Lepidolita
T:O:T:O 2:1:1	CLORITAS			
FIBROSOS	Paligorskita		Sepiolita	

La gran cantidad de aplicaciones industriales de este grupo de minerales radican en sus propiedades físico-químicas, las cuales se derivan, principalmente, de:

- Su pequeño tamaño de partícula (inferior a 7 μm).
- Su morfología laminar (filosilicatos).

- Las sustituciones isomórficas que dan lugar a la aparición de carga en las láminas y a la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar de algunas familias de estos minerales.

Como consecuencia de estas características, los filosilicatos presentan un alto valor del área superficial, con la presencia de una gran cantidad de superficie activa, y enlaces no saturados. Esto les permite interaccionar con muy diversas sustancias, en especial con compuestos polares, por lo que pueden presentar un comportamiento plástico, como es el caso de las mezclas arcilla-agua con elevada proporción sólido/líquido, y en algunas ocasiones se pueden hinchar o expandir, con el desarrollo de interesantes propiedades reológicas [14].

Los filosilicatos son muy utilizados en la actualidad en diferentes tipos de industria. Un 90% de la producción de estos minerales es destinada a la fabricación de materiales de construcción y agregados, solo el 10% se utiliza en otro tipo de industrias (fabricación de papel, caucho, pinturas, absorbentes, decolorantes, arenas de moldeo, productos químicos y farmacéuticos, agricultura, etc.) [15]. Los filosilicatos que son utilizados en construcción se denominan arcillas cerámicas, arcillas para la construcción o arcillas comunes, y son materiales constituidos por dos o más minerales, generalmente illita y esmectita, con importantes cantidades de otros minerales que no son filosilicatos, por ejemplo los carbonatos [13].

Al segundo tipo de minerales se les denomina arcillas especiales y están constituidas fundamentalmente por un sólo tipo de mineral, el cual define las características y propiedades de la arcilla. Este tipo de filosilicatos, a pesar de ser mucho menos importantes en volumen, suponen más del 70% del valor de las arcillas comerciales, y son objeto de comercio internacional [16].

Las arcillas especiales se pueden dividir en caolines y arcillas caoliníferas, bentonitas, sepiolita y paligorskita:

- Caolines y arcillas caoliníferas

Un caolín es una roca que contiene una cierta proporción de minerales del grupo de caolín ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), que puede ser económicamente extraída y concentrada. Se trata, generalmente, de una arcosa o arena caolinífera, granito o gneis caolinitizado, que es necesario procesar para enriquecer en minerales del grupo del caolín [17].

La arcilla caolinífera es también un caolín en sentido amplio. Igualmente, se trata de una arcilla compuesta, fundamentalmente, de minerales del grupo del caolín. Esta no se procesa, se usa tal cual, e inicialmente los porcentajes en minerales del grupo del caolín son más altos que en el caolín (>50%).

El caolín es un mineral muy importante desde el punto de vista industrial ya que es utilizado en las industrias del papel, cerámicas y refractarias, pinturas, cauchos, alimentos, cosméticos, catalizadores, entre muchas otras [17,18].

➤ Bentonitas

La Bentonita es una roca compuesta por más de un tipo de minerales, siendo las esmectitas sus constituyentes esenciales y las que le confieren sus propiedades características. Existen diversos tipos de bentonitas que varían tanto en su plasticidad como en su dureza.

Las bentonitas son ampliamente utilizadas en un gran número de aplicaciones industriales, muy diversas, como en la de las fundiciones, las perforaciones, la cosmética, los alimentos para animales, catálisis, entre muchas otras [18].

➤ Sepiolita y Paligorskita

Las sepiolitas y paligorskitas son arcillas con un contenido en dichos minerales superior al 50 %. Son minerales con hábito de crecimiento fibroso con una alta área superficial debida tanto al pequeño tamaño de partícula como a la porosidad estructural que presenta; la superficie específica teórica se calcula alrededor de los 900 m²/g aunque su valor experimental obtenido es muy inferior.

Su peculiar estructura les confiere una serie de propiedades, entre ellas las de formar suspensiones poco afectadas por la concentración iónica y una enorme capacidad de sorción por lo que son poderosos decolorantes y absorbentes. También presentan propiedades reológicas interesantes ya que son capaces de formar geles y suspensiones estables, con alta viscosidad, a bajas concentraciones en sólido. Estas arcillas son susceptibles de ser activadas mediante tratamientos térmicos y ácidos [19].

2.2 EL CAOLÍN: CARACTERÍSTICAS Y USOS

Como se ha mencionado, el caolín es un mineral que pertenece a la familia de los filosilicatos y es conocido comúnmente como “arcilla China”; su nombre se deriva de Kao-Ling provincia Jiangxi en la república de China [20]. El caolín presenta una fórmula química $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, con una composición química teórica de SiO_2 ,

46.54%; Al_2O_3 , 39.50% y H_2O , 13.96% y una estructura dioctaédral 1:1 (figura 2.8), tal que una lámina está formada por tetraedros de silicio por octaedros de aluminio. En algunas ocasiones los cationes Si^{4+} y Al^{3+} pueden ser sustituidos por algunas impurezas de Mg^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} y V^{3+} [21]. El caolín presenta un sistema cristalino triclínico y tiene una simetría $C1$. En la tabla 2.2 se muestran valores de algunos de los parámetros cristalográficos del caolín.

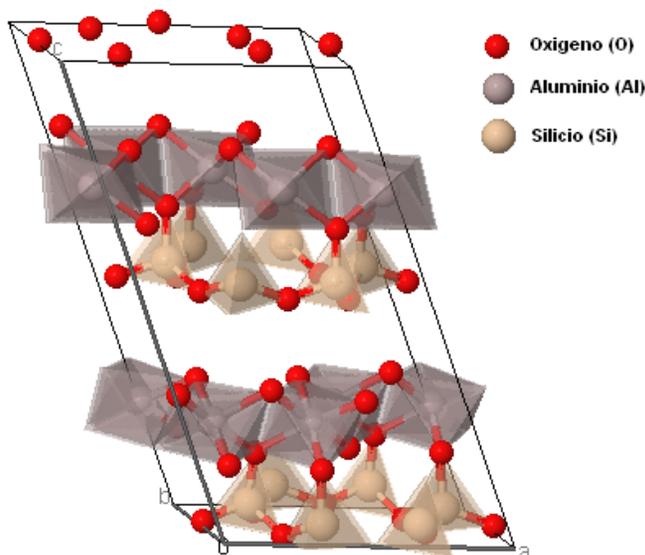


Figura 2.8. Estructura cristalina del caolín.

Tabla 2.2. Datos cristalográficos del caolín [22].

Simetría cristalina	Triclínica
Simetría espacial	$C1$
a	0.5156 nm
b	0.8944 nm
c	0.7404 nm
α	91.697°
β	104.862°
γ	89.823°

El caolín se caracteriza por ser un mineral de color blanco con partículas delgadas pseudohexagonales con tamaño entre 0.2 – 12 μm (figura 2.9), una densidad de 2.1 – 2.6 g/cm^3 , capacidad de intercambio catiónico del orden de 1 – 5 meq/100g, que dependen del tamaño de partícula, dureza entre 1.5 – 2.0 en la escala Mohs, un rango variado de pH desde 4 hasta 9, baja superficie específica entre 8-15 m^2/g , en comparación con otros minerales de la misma familia, baja viscosidad, es suave y no abrasivo, presenta baja conductividad térmica y

eléctrica, entre otras [23]. En la tabla 2.3 se pueden observar algunas constantes físicas representativas del caolín.



Figura 2.9. Caolín natural.

Tabla 2.3. Constantes físicas representativas del caolín [23].

Índice de refracción	1.57
Temperatura de fusión (°C)	1850
Numero de abrasión de Einleher	4-10
Brillo en seco a 457nm (%)	75-93

Debido a sus interesantes propiedades físico-químicas, a las características de su estructura y su relativa abundancia en la naturaleza, el caolín se ha convertido es uno de los minerales más utilizados actualmente en la industria, en un sin número de aplicaciones. El estimado de producción mundial de caolín ronda alrededor de las 40, 000,000 toneladas anuales extraídas y procesadas [24].

En la actualidad más de 65 países del mundo producen caolín. La producción está dominada por los Estados Unidos, que aporta cerca del 40% de la producción mundial de caolín, le sigue Reino Unido con un 10%. Otros países importantes en la producción de caolín son China, que cuenta con los depósitos mas grandes del mundo, Alemania e Indonesia [24,25]. La producción en Latino América está dominada por Brasil seguido de Paraguay y Argentina. A continuación se muestra una tabla con la producción de caolín de los últimos años.

Tabla 2.4. Principales productores de caolín y su producción anual [26].

País	Producción En 10 ³ t				
	2004	2005	2006	2007	2008
Estados Unidos	7,760	7,800	7,470	7,330	7,550
Reino Unido	1,944	1,910	1,762	1,671	1,896
Alemania	740	750	750	750	542
China	3,120	3,120	3,270	3,300	4,807
Brasil	2,381	2,410	2,455	2,527	2,850
Otros países	13,500	13,700	13,100	13,400	11,280

Colombia en los años ochenta se encontraba dentro de los 10 países que producían más caolín en el mundo, superando a países como Brasil, Alemania y España, entre otros, con una producción anual de 855 toneladas. La producción anual de caolín, a finales de los ochenta, comenzó a disminuir en Colombia y en los años 90 el país solo alcanzó apenas 9000 toneladas. Los principales yacimientos se encuentran en los departamentos de Santander, Cundinamarca y Huila. Específicamente, el departamento del Cauca posee grandes yacimientos de caolín que no son explotados en la actualidad por falta de conocimiento de sus potenciales usos tecnológicos o por los problemas de seguridad que existen en las zonas donde se encuentran las minas [27].

El creciente incremento en la producción de caolín, se debe, también, a una creciente demanda de este mineral por parte de muchas industrias, entre las que se destacan:

- La industria del papel. Es una de las industrias en las que más se utiliza, el caolín. Este compuesto se usa como material de relleno debido a su bajo costo en comparación con otros materiales de relleno normalmente utilizados, y se mezcla con fibras, favoreciendo la recepción de tinta por parte de papel; también favorece la opacidad del papel y anualmente se utilizan 4'000000 de toneladas de caolín en la fabricación del papel [28].
- Industria de las pinturas. El caolín es usado en pintura debido a que es químicamente inerte e insoluble en las pinturas, tiene un gran poder de cobertura, le da la pintura propiedades deseables de viscosidad, y es de bajo costo. Anualmente son empleadas más de 600, 000 toneladas de caolín en esta industria [28].
- Industria cerámica: El caolín es utilizado en la fabricación de lozas cerámicas, aislantes y refractarias. Las excelentes propiedades dieléctricas y de inercia química hacen que el caolín sea muy adecuado en la fabricación de aisladores eléctricos. En las aplicaciones como refractario, su

poca concentración dimensional, su alto punto de fusión y bajo contenido de agua, junto con su alta resistencia en verde, hacen que este material sea el más utilizado para tal fin [29].

- Industria del plástico. La adición del caolín, como material de relleno, permite a los plásticos tener un acabado más atractivo, una buena estabilidad dimensional y resistencia al ataque químico; por su pequeño tamaño de partícula y la forma hexagonal de las mismas, en algunas ocasiones, ayuda a mejorar las propiedades mecánicas de algún tipo de plásticos. El más importante uso del caolín como material de relleno, se da en la fabricación de policloruro de vinilo o PVC, en donde se utilizan aproximadamente 400, 000 toneladas al año [30].
- Industria del caucho. El caolín es usado como material de relleno en la fabricación de muchos productos de caucho. El caolín añade a los productos de caucho natural y sintético, propiedades reforzantes, resistencia a la abrasión, y rigidez. En general, la mayoría de los productos de caucho se deforman más fácilmente cuando se utiliza el caolín como material de relleno, pero la mayor justificación para utilizarlo en los compuestos de caucho es por su blancura y bajo costo. En la industria del caucho se emplean cerca de 600, 000 toneladas anuales de caolín como elemento de relleno [30].

El caolín es utilizado en muchas otras industrias, tales como: la industria de las tintas, los catalizadores, cosméticos, fertilizantes, aditivos para comidas, industria del cemento, medicina, detergentes, textiles, entre muchas otras [31, 32].

2.3 CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LA ARCILLA CAOLINÍTICA DE LA ZONA TETILLA- POPAYÁN.

2.3.1 Toma de Muestras.

El departamento del Cauca se caracteriza por la explotación de diferentes minerales. En la figura 2.10 se observa la distribución de la explotación de los 4 distritos mineros con los que cuenta el Departamento del Cauca. La minería en el Cauca se caracteriza por carecer de tecnificación y una escasa asistencia técnica, lo que ha conducido a un deterioro gradual de los recursos naturales renovables de esta región. La principal actividad está representada por la explotación de azufre en el municipio de Puracé y caliza en el municipio de Silvia, además de materiales de arrastre, oro y plata, en pequeñas cantidades en los restantes municipios que conforman el distrito minero especial indígena del Cauca [33].

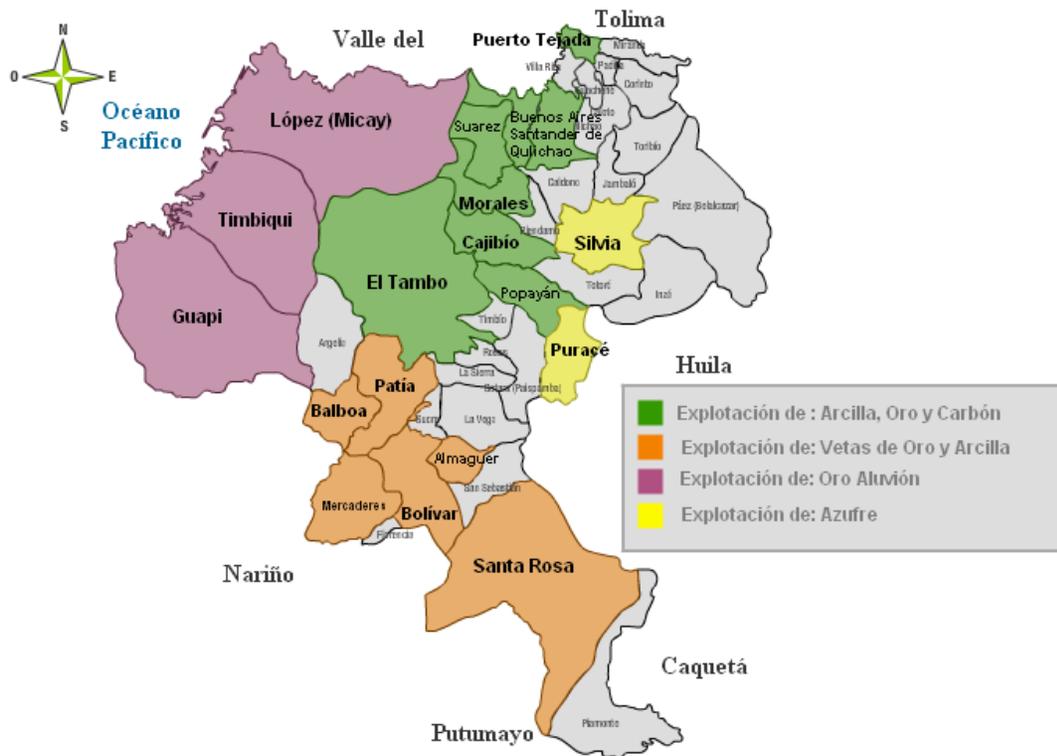


Figura 2.10. Mapa de distritos mineros, Departamento del Cauca [33].

El municipio de Popayán se caracteriza, principalmente, por la explotación de materiales arcillosos encontrándose los más grandes yacimientos ubicados en las zonas de Cajete, la Tetilla y el Cofre.

Las muestras de arcilla caolínica utilizadas para el desarrollo de este trabajo del presente grado, se recolectaron en la zona conocida como “La Tetilla”, vereda del municipio de Popayán (figura 2.11), que se encuentra a 25 kilómetros del casco urbano. Debido a las propiedades físico-químicas que presentan las arcillas de este sector, entre ellas su color blanco, y su alto contenido de sílice y alúmina, generan una gran expectativa para potenciales usos tecnológicos [34].



Figura 2.11. Vereda “La Tetilla” nor-occidente del municipio de Popayán.

La recolección de las muestras se realizó empleado la metodología de barrido en Zig-Zag del yacimiento, tomando muestras cada metro. En el lugar definido para tomar la muestra, se perforó un agujero de aproximadamente unos 20-30 centímetros, con el fin de eliminar la presencia de la capa orgánica superficial. Todas las muestras recolectadas se mezclaron para obtener una muestra que fuera representativa del yacimiento (figura 2.12).



Figura 2.12. Yacimiento arcilla caolinítica vereda La Tetilla.

Posteriormente, las muestras recolectadas fueron sometidas a un proceso de secado natural, exposición al sol durante una semana, con el fin de eliminar el agua que ellas contenían; también se realizó una eliminación manual de impurezas gruesas presentes en las muestras (figura 2.13).



Figura 2.13. *Proceso de secado natural de las muestras recolectadas.*

Finalmente, las muestras solidas obtenidas del proceso de secado y eliminación de impurezas se sometieron a un proceso de tamizado utilizando para ello un tamiz malla de $60\mu\text{m}$ para eliminar impurezas menores (figura 2.14).



Figura 2.14. *Tamiz malla $60\mu\text{m}$, utilizado durante el proceso de tamizado de la arcilla caolinítica natural.*

2.3.2 Estructura Cristalina

La principal técnica empleada para caracterizar estructuralmente los sólidos policristalinos es la difracción de rayos X (DRX). Las medidas de DRX proveen

información acerca del ordenamiento cristalino y es utilizada para el reconocimiento de fases cristalinas. En esta técnica, un haz de rayos x, con una longitud de onda determinada, interactúa con la sustancia cristalina. La difracción de rayos X fundamenta en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte del material y la interferencia constructiva de las ondas que se encuentran en fase y que se dispersan en determinadas direcciones espaciales [35].

El fenómeno de difracción se puede describir mediante la ley de Bragg (ecuación 2.1) que permite determinar las direcciones en las que la difracción de X, con relación a la superficie del cristal produce interferencias constructivas; esta ley permite predecir los ángulos a los que los rayos X son difractados por un material, con estructura atómica periódica, el interfiere constructivamente:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (2.1)$$

Donde:

n : Es un número entero que indica el orden de difracción.

λ : Es la longitud de onda de los rayos X que indica el orden de la difracción.

d : Es la distancia entre los planos de la red cristalina.

θ : Es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

Para la caracterización estructural de la arcilla caolinítica natural (CTT), de interés para este trabajo, se utilizó un equipo Bruker Endeavor que pertenece a la universidad Industrial de Santander (UIS), bajo las siguientes condiciones de operación: 40kV y 30mA, utilizando la radiación $K\alpha$ del Cu (1.54056 Å) y en un rango entre 20° y 60° a pasos de 0.02°. Debido a que la estructura del material es laminar, típica de los aluminio-silicatos, se trató de evitar, durante la preparación de la muestra, favorecer una orientación especial de la misma; para ello se realizó un macerado de la muestra tratando de mantener la misma dirección de molienda durante el proceso.

En la figura 2.15 se aprecia el patrón de difracción correspondiente a la muestra de arcilla caolinítica natural (CTT) estudiada. Considerando los picos más relevantes, presentes en el difractograma, se puede destacar la presencia de diferentes fases sólidas como: cuarzo (PDF 46-1045), caolinita (PDF 14-164) e Illita (PDF 43-685). El análisis del difractograma, para determinar las fases presentes en la muestra, se realizó utilizando el software Crystallographica Search-Match y la base de datos PDF2 del International Center for Diffraction Data.

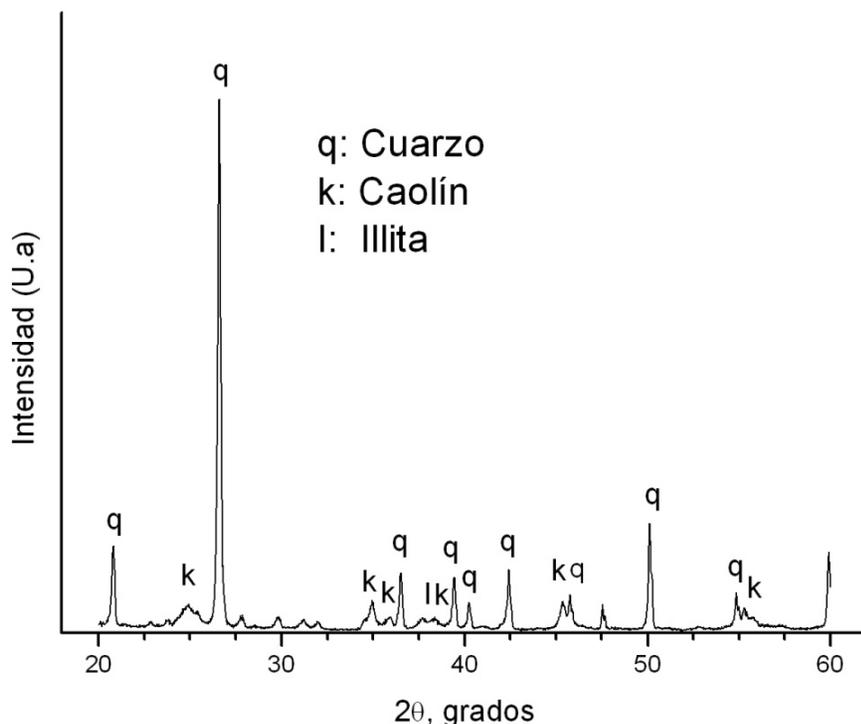


Figura 2.15. Difractograma de rayos X correspondiente a la muestra CTT.

2.3.3 Grupos Funcionales Presentes en el Sólido.

Para determinar los grupos funcionales presentes la arcilla caolinita natural (CTT) se utilizó espectroscopía infrarroja, esta técnica permitió conocer los enlaces químicos más importantes presentes en la muestra [36]. La técnica de espectroscopia infrarroja se fundamenta en la absorción de radiación del espectro infrarrojo (4000 a 400cm^{-1}) por parte de las moléculas, lo que permite que ellas comiencen a vibrar de una manera determinada. Los modos vibracionales de tensión están relacionados con las variaciones de la distancia interatómica entre los átomos, a lo largo del eje del enlace, mientras que los modos vibracionales de flexión son originados por cambios en el ángulo que forman entre si los enlaces. Para tomar el espectro de la muestra, un haz de luz infrarroja se hace pasar a través de la muestra y se registra la cantidad de energía absorbida para cada longitud de onda. Esto se logra barriendo la muestra con un haz monocromático, el cual va cambiando de longitud de onda a través del tiempo, o haciendo uso de la transformada de Fourier para medir todas las longitudes de onda de manera

simultánea. Con base en esta información se puede trazar un espectro de transmisión o de absorbancia, que indica a cuales longitudes de onda la muestra absorbe radiación IR, lo que permite determinar, comparando con bases de datos existentes, cuales grupos funcionales están presentes en las muestras analizadas [37].

Los espectros IR de las muestras de interés se obtuvieron utilizando el espectrómetro TermoNicolet IR200. Para obtener los espectros se tomó aproximadamente 50 mg de la arcilla caolínica natural (CTT) y se mezcló con KBr grado analítico (Fisher SCIENTIFIC), la mezcla se prensó y la pastilla obtenida se colocó en el porta muestras del espectrómetro para proceder a obtener su espectro (figura 2.16).



Figura 2.16. Preparación de la muestra y montaje de la misma en el equipo para obtener su espectro IR.

En la figura 2.17 se muestra el espectro IR obtenido para la muestra de arcilla caolínica natural.

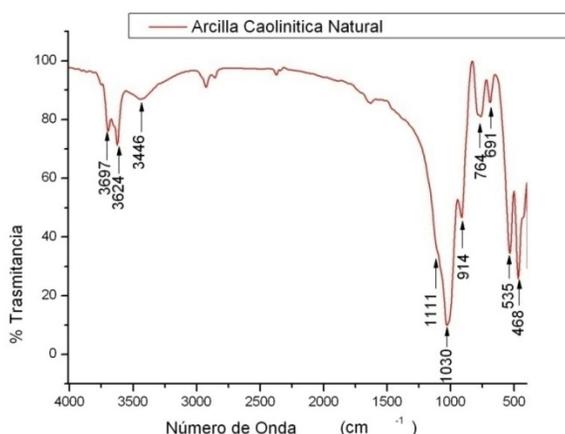


Figura 2.17. Espectro IR correspondiente a la muestra de arcilla caolínica natural (CTT), extraída de la mina ubicada en la Tetilla-Popayán.

El espectro de la figura 2.17 muestra bandas alrededor de ~ 1030 , ~ 764 y 468 cm^{-1} , las cuales se puede asociar a los modos vibracionales de estiramiento, flexión y balanceo de los enlaces Si-O, respectivamente [38]. Las bandas a ~ 914 y 535 cm^{-1} pueden corresponder a modos de deformación de los grupos Al-OH y Al-O-Si, respectivamente, y las bandas ubicadas a ~ 3697 y $\sim 3624 \text{ cm}^{-1}$ estarían asociadas a la tensión del enlace Al-OH, bandas que son consideradas características del caolín; la banda a $\sim 3446 \text{ cm}^{-1}$ estaría asociada a la tensión de los grupos OH superficiales [38-40].

Para analizar más a fondo el espectro obtenido, y las bandas presentes en el mismo, se realizó un proceso de deconvolución para obtener las bandas fundamentales del espectro. Para ello se utilizó la herramienta computacional Fityk 0.8.6 (Marcin Wojdyr) la cual permitió aproximar el espectro obtenido a un espectro teórico, utilizando la sumatoria de funciones conocidas (Gaussiana, Lorentz, Voigt, Pearson VII, bifurcada de Gauss, EMG, Doniach-Sunjic, etc), para obtener “la envolvente” (banda del espectro real obtenido experimentalmente). Para realizar el proceso de deconvolución de las bandas se utilizó la función Gaussian ya que con esta función se minimizaron los errores residuales al realizar el análisis. El estudio del espectro se realizó dividiéndolo en tres zonas, las más representativas del mismo (figura 2.17): una primera región entre 4000 y 3000 cm^{-1} , donde se ubican los enlaces relacionados con los grupos hidroxilo, otra región entre 1300 y 830 cm^{-1} , donde se encuentran los enlaces más importantes del Silicio (Si^{4+}) y finalmente una entre 830 y 400 cm^{-1} donde se ubican principalmente los enlaces asociados al Aluminio (Al^{3+}) y el Silicio (Si^{4+}) con el oxígeno. En la figuras 2.18 se muestran los resultados de deconvolución para las regiones mencionadas. Se observa la aparición de algunas bandas “fundamentales” que no eran evidentes en el espectro IR general de la arcilla caolínica natural (CTT) (figura 2.17). A partir de los resultados de la deconvolución de de las bandas, y los resultados que se obtuvieron utilizando el programa Fityk 0.8.6 tales como altura de la banda fundamental, centro y área de la misma, se calculó el área integrada, A_b/A_T , para cada banda fundamental, donde A_b corresponde su área y A_T al área total de la banda experimental analizada; este cálculo se realizó para cada una de las bandas que se puede asociar a cada uno de los grupos funcionales que se indican en la tabla 2.5. En la tabla 2.5 se muestran, adicionalmente los resultados obtenidos para el área integrada de cada banda.

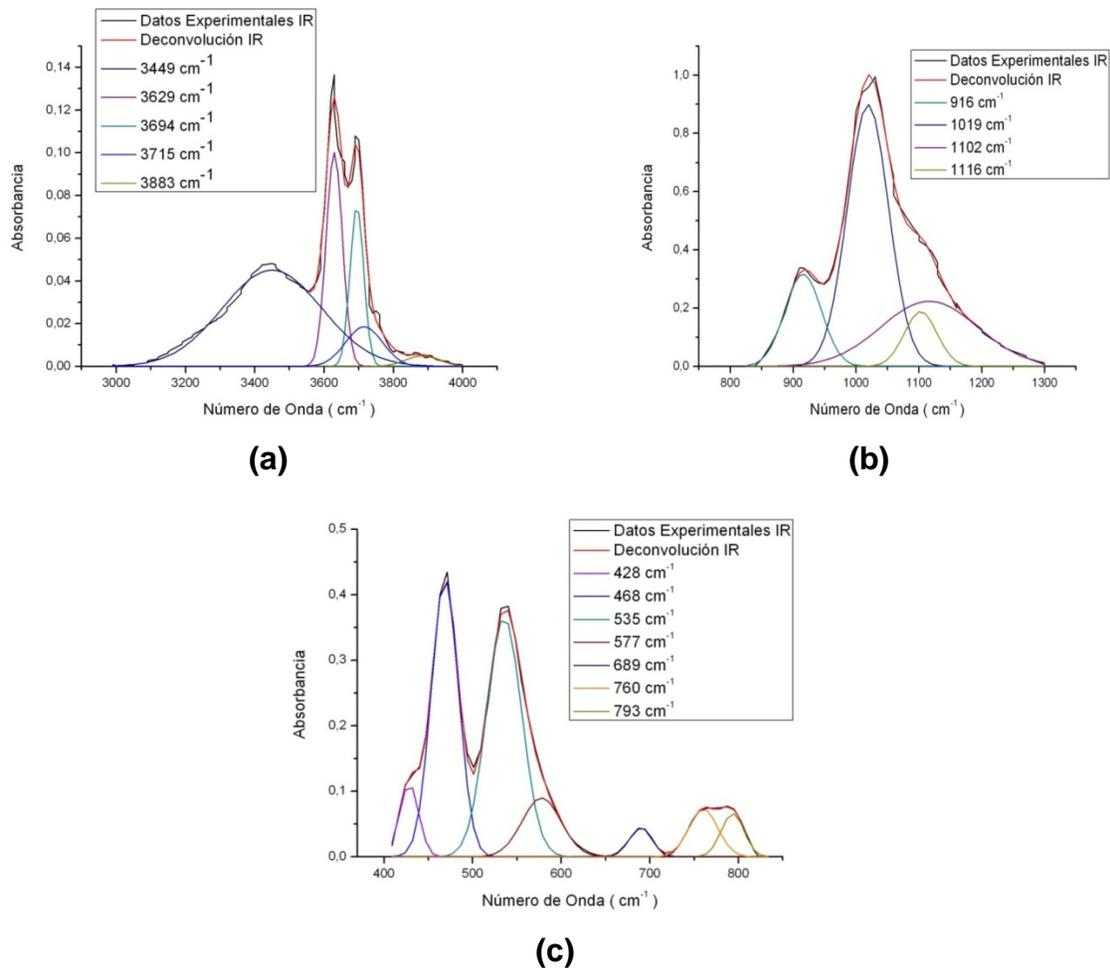


Figura 2.18. Resultados de la deconvolución del espectro IR de la muestra CTT, correspondiente a las regiones: (a) entre 4000 y 3000 cm^{-1} , (b) 1300-830 cm^{-1} , y (c) 830-400 cm^{-1} .

Tabla 2.5. Asignación de grupos funcionales a las bandas fundamentales obtenidas del proceso de deconvolución. Adicionalmente, se indica el área integrada (A_b/A_T) correspondiente a cada una de ellas.

Numero de Onda (cm^{-1})	Área Integrada (u.a) (A_b/A_T)	Grupo Funcional Asociado
3883	0.020	O-H (estiramiento del grupo hidroxilo estructural)
3715	0.085	O-H (estiramiento del grupo hidroxilo estructural)
3694	0.128	O-H (estiramiento del grupo hidroxilo estructural)
3629	0.204	O-H (estiramiento del grupo hidroxilo estructural)
3449	0.559	OH (tensión del grupos hidroxilo superficial)
1116	0.280	Si-O (elongación)
1102	0.080	Si-O-Si (elongación, cadenas de siloxanos de alto peso molecular)
1019	0.490	Si-O-Si (elongación, trímeros cíclicos de siloxanos)
916	0.151	Al-OH (deformación)
793	0.043	Si-O (flexión)
760	0.061	Si-O (flexión)
689	0.029	Si-O-Al
577	0.101	No Reportada
535	0.373	Al-O-Si (deformación)
468	0.334	Si-O-Si (elongación)
428	0.058	Flexión Si-O (flexión)

Los resultados de área integrada de la tabla 2.5 permiten realizar un análisis semi-cuantitativo de la presencia de los grupos funcionales en la muestra, y que están asociados a cada una de las bandas obtenidas. Observando estos datos se puede concluir que la muestra contenía gran cantidad de grupos hidroxilos, tanto superficiales como estructurales. Es importante resaltar que las bandas asociadas a los enlaces Si-O-Si y Si-O modos vibracionales de elongación (1019, 1116 cm^{-1} respectivamente), presentan un valor elevado de área integrada lo que permite predecir un alto contenido de silicio en la muestra. Finalmente, se puede apreciar un alto valor de área integrada correspondiente al modo de vibracional del grupo funcional Al-O-Si (535 cm^{-1}).

2.3.4 Morfología y Tamaño de Partícula.

El análisis morfológico y de tamaño de partícula de la arcilla caolínica natural (CTT) se realizó utilizando Microscopia Electrónica de Barrido (MEB). Esta técnica consiste en acelerar los electrones, generados al calentar un filamento, utilizando un campo eléctrico, lo cual se lleva a cabo en la columna del microscopio; la diferencia de potencial de 1,000 a 30,000 voltios. Los electrones acelerados que salen del cañón son enfocados por las lentes condensadora y objetiva, cuya función es reducir la imagen del filamento, de manera que incida sobre la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible para tener mejor resolución de la imagen. El microscopio electrónico de barrido puede contener diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: un detector de electrones secundarios, para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados, que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) que permite colectar los Rayos X generados por la muestra y realizar el análisis de distribución de los elementos en la superficie del material [41].

Para el análisis de la muestra CTT se utilizó un microscopio electrónico de barrido Philips XL30-FEG, de la Universidad Federal de Sao Carlos (Brasil), que contaba con una microsonda EDS lo que permitió realizar un análisis puntual de la composición química de la muestra. Para el análisis, la muestra fue recubierta con una capa fina de oro, para favorecer la conductividad, y se procedió a colocarla en la cámara del microscopio. Las imágenes se tomaron utilizando el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución. En la figura 2.19 se muestran las fotografías obtenidas con MEB para la muestra CTT.

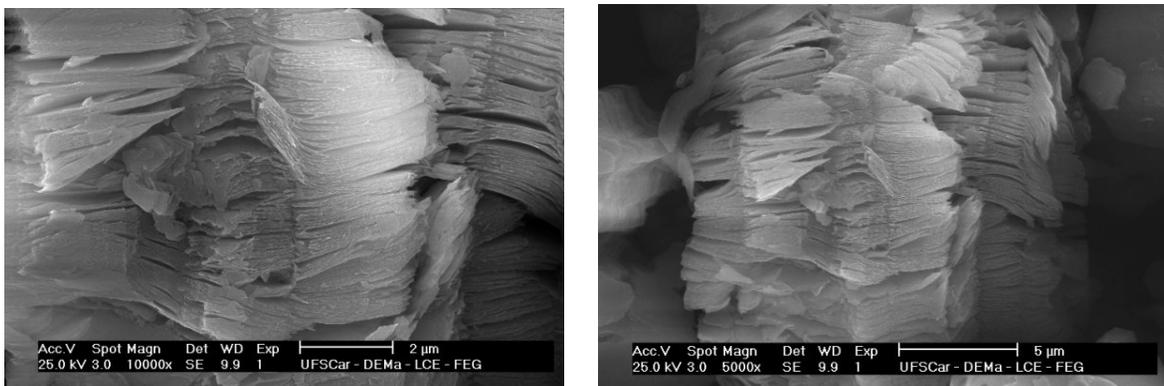


Figura 2.19. Fotografías obtenidas con microscopia electrónica de barrido de la muestra CTT.

En las imágenes de microscopía electrónica de barrido, figura 2.19, se puede observar que el tamaño de partícula se encuentra en 10 y 15 μm . y que las partículas presentan una morfología laminar típica de los filosilicatos y concretamente de los caolines.

En la figura 2.20 y tabla 2.6 se muestran los resultados del análisis EDS de la muestra CTT. En estos resultados se puede observar el alto contenido de Silicio, Aluminio y Oxígeno en las muestras, y la presencia de algunas impurezas de potasio, hierro y calcio, las cuales pueden ubicarse entre cada una de las laminas del material. Estos resultados son coherentes con los obtenidos con DRX y espectroscopia IR (figuras 2.15 y 2.17, y tabla 2.5, respectivamente).

Tabla 2.6. Resultados de EDS obtenidos para la muestra de arcilla caolinítica natural (CTT).

Muestra	Concentración atómica (%)						O/Si	O/Al
	Oxígeno	Silicio	Aluminio	Potasio	Hierro	Calcio		
CTT	46,13	30,12	22,42	0,70	0,46	0,17	1,53	2,06

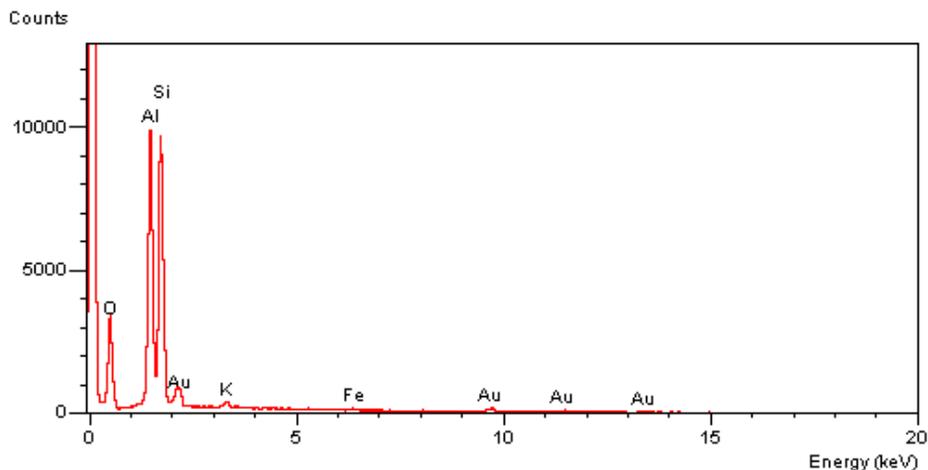


Figura 2.20. Espectro EDS de la muestra CTT.

2.3.5 Superficie Específica.

Para conocer características texturales de la muestra como la superficie específica de la arcilla caolínica de interés, su tamaño de partícula y tamaño de poro, se utilizó la técnica de absorción de nitrógeno, utilizando el modelo BET. Esta técnica consiste en determinar la cantidad de un gas inerte, normalmente nitrógeno (N_2 como adsorbato), requerido para formar una mono capa sobre la superficie de la muestra a una temperatura criogénica [42]. El área de la muestra se calcula utilizando el área conocida que ocupa cada molécula de nitrógeno, en esas condiciones.

Para el análisis de la muestra de CTT se utilizó un equipo de medición ASAP 2010 de la Universidad de Antioquia, el cual tiene un rango de medición de área superficial entre 0.01 y 3000 m^2/g [43]. Para el análisis, la muestra fue sometida a un proceso de desgasificación antes de realizar la medición. Para ello, la muestra se llevó a 100°C, durante doce horas y posteriormente a 400°C, durante un día, a alto vacío (10^{-6} Torr), lo que ayudo a eliminar cualquier tipo de gas que se encontraban en el interior de la muestra. Posteriormente, se colocaron 0.0554 gramos de la muestra a analizar en el porta muestras el cual se introdujo, posteriormente, en el interior de un recipiente, que contenía nitrógeno líquido para proceder a realizar las mediciones correspondientes.

En la figura 2.21 se indica la isoterma de absorción correspondiente la muestra CTT, obtenida en un rango de presión relativa (P/P_0) entre 10^{-2} y 1, donde P corresponde a la presión de vapor del N_2 y P_0 la presión de saturación del mismo.

Para el análisis de la superficie específica de esta isoterma de absorción se aplicó la ecuación BET [44].

$$\frac{P}{Q(P_0 - P)} = \frac{1}{Q_m c} + \frac{c-1}{Q_m c} \frac{P}{P_0} \quad (2.2)$$

donde Q es el volumen de nitrógeno adsorbido, Q_m [$c \text{ m}^3/g$] el volumen de la monocapa, P la presión de trabajo, P_0 la presión de saturación y c es una constante relacionada con la entalpía de adsorción (constante BET). Los parámetros c y Q_m se obtienen representando $1/(Q(P_0/P - 1))$ en función de P/P_0 (figura 2.23).

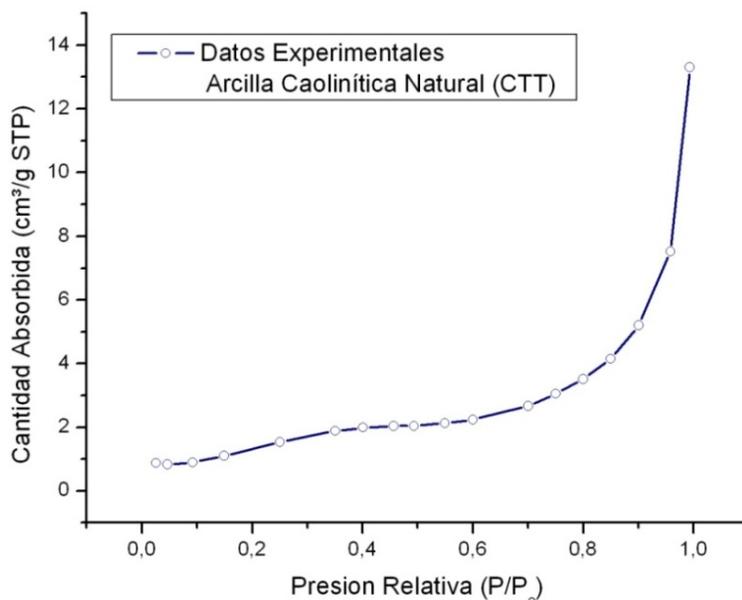


Figura 2.21. *Isoterma de absorción de N₂ a 76 K, para la arcilla caolínica natural (CTT). El volumen absorbido se expresa en condiciones estándares de presión y temperatura (STP).*

El comportamiento de la isoterma de absorción para la muestra CTT, una isoterma tipo III, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC. La característica distintiva de este tipo de isoterma que, ocurre cuando la interacción entre el adsorbato y el adsorbente es relativamente baja, indica la naturaleza macroporosa de la muestra. La parte inicial, de esta isoterma entre $P/P_0 = 0.02$ y 0.4 (figura 2.21), se atribuye a la zona de llenado de la monocapa de absorción y la siguiente zona entre 0.4 y 0.8 , a la formación de la multicapa.

El área superficial, SBET [m²/g] se calcula utilizando la siguiente ecuación [44].

$$S_{BET} = \frac{Q_m N_A a_m}{22414} 10^{-20} \quad (2.3)$$

donde N_A es el número de Avogadro y a_m [Å²] el área ocupada por una molécula de nitrógeno (16.2 Å²). Por lo tanto, el valor del área superficial considera todos los poros desde un radio de 0.00015 μm (figura 2.22).

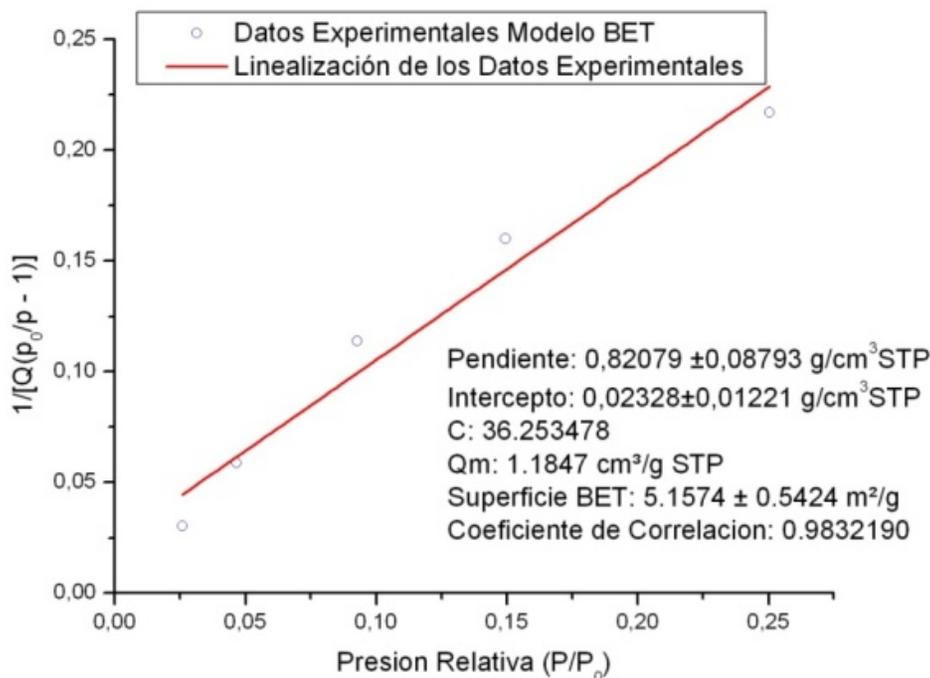


Figura 2.22. Linealización datos experimentales según el modelo BET para la muestra CTT.

Considerando los datos derivados del proceso matemático de linealización de los resultados obtenidos con el modelo BET, figura 2.22, se obtuvo un valor de superficie específica, para la muestra CTT, de aproximadamente 5.15 m²/g, valor que es bajo si se compara con valores de otros tipos de arcillas caoliníticas reportados en la literatura [44]. En la tabla 2.7 se resumen los valores de los parámetros más importantes de las propiedades texturales del sólido obtenidos utilizando la técnica de absorción de nitrógeno.

Tabla 2.7. Propiedades texturales de la arcilla caolinítica natural CTT (S_{BET} , superficie específica; V_{mP} , volumen de microporos; T_p , tamaño del poro; T_{mP} , tamaño medio de partícula y D_p , diámetro medio de poro).

Muestra	S_{BET} (m ² /g)	V_{mP} (cm ³ /g)	T_p (nm)	T_{mP} (nm)	D_p (nm)
CTT	5.15	0.0206	15.958	1163.38	1.0 a 10.0

Los resultados de la tabla 2.7 pone en evidencia la baja reactividad que tiene el sólido analizado, arcilla CTT, relacionada con la baja superficie específica y la baja porosidad de la muestra; se puede destacar, también, el alto tamaño que presentan las partículas (figura 2.19). Estos resultados, no favorables si se considera la aplicación que se quiere dar a esta materia prima (materiales de relleno en cauchos), generan la necesidad de realizar modificaciones a estos sólidos para producir cambios en las propiedades texturales del mismo. En los capítulos siguientes se analizarán los cambios que sufre una arcilla caolinítica natural (CTT) de interés al someterla a tratamientos térmicos y químicos.

2.4 CONCLUSIONES PRELIMINARES.

Los resultados obtenidos de los análisis realizados en este capítulo permiten concluir lo siguiente:

- Los estudios de espectroscopia infrarroja, difracción de rayos X y microscopia electrónica de barrido, con microsonda EDS, permitieron obtener una adecuada caracterización de la arcilla caolinítica de la zona “La Tetilla”. Ella presenta una microestructura laminar rica en silicio y aluminio; las principales fases cristalinas presentes en ella fueron el cuarzo, caolín e illita.
- Los bajos valores de superficie específica (S_{BET}), que presenta la arcilla caolinítica estudiada, $5.15 \text{ m}^2/\text{g}$, indican la necesidad de someterla a tratamientos térmicos y químicos para incrementar su reactividad, considerando que se desea utilizar esta materia prima en procesos donde se requiere un alto valor de superficie específica, como es el caso de los materiales de relleno en cauchos.

2.5 BIBLIOGRAFÍA.

- [1] C. Klein, C. S. Hurlbut. "Manual de Mineralogía". REVERTE S.A. Cuarta Edición, España, 2003, p: 520-537.
- [2] J.F. Bartolome. "Caolín: Composición, Estructura, Génesis y Aplicaciones". Bol. Soc. Esp. Ceram. Vol. 36. 1997, p: 7-19.
- [3] A. Betejtin. "Curso de Mineralogía.". Editorial Pueblo y Educación, La Habana, 1987, p: 366-367, 488- 576, 624.
- [4] J. M. Huggett. "Encyclopedia of Geology: Clay Minerals". Tomo 2. Elsevier Ltd. 2005, p: 358-366.
- [5] D. G. Schulze. "Encyclopedia of Soils in the Environment: Clay Minerals". Elsevier Ltd, Estados Unidos. 2005, p: 246-254.
- [6] C.M.B. Henderson. "Structural Chemistry of Silicates; Structure, Bonding and Classification". Earth-Science Reviews, Vol 24, No 2, 1987, p: 154-157.
- [7] H. Anwarul, I. Yaseen, R. K. Muhammad. "Historical Development in the Classification of Kaolin". Journal of the Pakistan Materials Society. Vol 2 No 1, 2008.
- [8] B. Velde. "Clay minerals: a Physico-chemical Explanation of their Occurrence". Elsevier Ltd, 1985, p: 7-17.
- [9] R. H. Bennett, M. H. Hulbert. " Clay Microstructure". Published by D. Reidel Publishing Company. 1986, p: 6-13, 27-36.
- [10] E. G. Romero, M. S. Barrios. " Las Arcillas: Propiedades y Usos". Universidad Complutense (Madrid), 2003, p: 3-20.
- [11] J. M. Adams. "Hydrogen Atom Positions in Kaolinite by Neutron Profile Refinement". Clay and Clay Minerals. Vol 31, 1983, p: 352-356.
- [12] G. W. Brindley, G. Brown. "Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification". Mineralogical Society, London. 1980, p: 220-235.
- [13] F. Antonelli, A. Zane, R. Sassi, L. Lazzarini, P. Árkai. "Illite Kübler Index and Chlorite Crystallinity of Marbles as Indicator of Metamorphic Grade". Clay and Clay Minerals. Vol 45, p: 517-533.
- [14] J. Konta. "Clay Science at the Thershold of the New Millennium: a Look at the History and Present Trends". Acta Universitatis Carolinae-Geological. Vol 44, p: 11-48.

- [15] D. Montoya, M. G. Romero, E. Luque del Villar, J. M. Caballero, M. Rodas "Arcillas Industriales: Yacimientos y Aplicaciones". Editorial Centro de Estudios Ramon Areces, S. A. Madrid. 1991, p: 582-608.
- [16] W. Petruk. "Applied Mineralogy in the Mining Industry". Elsevier B.V. 2000, p: 185-199.
- [17] C. C. Harvey. "Kaolin Resources of the United States and their Industrial Utilization". Workshop for Industrial Minerals Development in Asia and the Pacific. Vol 8, 1995, p: 252-256.
- [18] M. Kuzvart. "Industrial Minerals and Rocks". Elsevier. Checoslovaquia. Developments in Economic Geology, Vol 18, (1984), p: 454-502.
- [19] E. Galán. "Properties and Applications of Palygorskite-Sepiolite Clays". Clay Minerals. Vol 31, 1996, p: 443-453.
- [20] Z. Adamis, J. Fodor, R. B. Williams. "Bentonite, Kaolin, and Selected Clay Minerals". World Health Organization, Geneva, 2005, p: 11-20.
- [21] S. B. Hendricks, M. E. Jefferson. "Structures of Kaolin and Talc-pyrophyllite Hydrates and their Bearing on Water Sorption of the Clays". Washington D.C. American Mineralogist, Vol. 23 (12), 1938, p: 863-875.
- [22] R. B. Neder, M. Burghammer, Th. Grasl, H. Schulz, A. Bram, S. Fiedler. "Refinement of the Kaolinite Structure from Single-crystal Synchrotron Data". Clay and Clay Minerals. Vol 47 (4), 1999, p: 487-494.
- [23] E. Hansen, V. Williams. "Physical Properties of Kaolin/Sand Slurry Used During Submersible Mixer Pump Tests at Tnx". Savannah River National Laboratory. 2004, p: 3-44.
- [24] H. H. Murray. "Applied Clay Mineralogy" Developments in Clay Science, Tomo 2. Elsevier. 2007, p: 7-106.
- [25] W. D. Keller. "Environmental Aspects of Clay Minerals". Journal Sediment. Petrol. Vol 40, 2000, p: 788-813.
- [26] T. J. Brown, L. E. Hetherington, S. D. Hannis, T. Bide, A. J. Benham, N. E. Idoine, P. A. J. Lusty "World Mineral Production 2003-2008". British Geological Survey. 2009, p: 55-57.
- [27] Anónimo. "Perfil de Mercado del Caolín". Coordinación General de Minería Dirección General de Promoción Minera. 2007, p: 3-40.
- [28] W. M. Bundy. "The Diverse Industrial Applications of Kaolin". Clay Mineral Society. No 1, 1993, p: 43-73.

- [29] R. E. Grim. "Applied Clay Mineralogy". McGraw-Hill. 1962, p: 237-258.
- [30] J. B. Carr. "Kaolin Reinforcements: an Added Dimension". *Plast. Compound*. Vol. 10, 1990, p: 108-118
- [31] L. S. Goodman, A. Gilman. "The Pharmacological Basis of the Therapeutics", 2^{da} Edicion, McGraw-Hill. 1955, p: 60-80.
- [32] H. H. Murray. "Industrial Applications of Kaolin". *Clay and Clay Minerals*. Vol. 10 No. 1, p: 291-298.
- [33] Ministerio de Minas y Energía Republica de Colombia. Distritos Mineros [en línea]: *Distrito Especial Indígena del Cauca*. <<http://www.distritosmineros.gov.co/apps/pt/index.php/minisite/main/index/CAU04>> [Consulta: 2 de Junio del 2010].
- [34] C. Aguilar. "Caracterización y Procesamiento de Arcillas Caolínicas del Departamento del Cauca para la Obtención de Materiales Cerámicos". Universidad del Cauca, Trabajo de Grado. 2009.
- [35] C. Kittel. "Introduction to Solid State Physics". Wiley, 7th Edition. 1996, p: 2-53.
- [36] B. Stuart. "Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications". Editorial Wiley. 2004, p: 1-24.
- [37] D. Skoog, F. Holler, T. Nieman. "Principios de Análisis Instrumental". McGraw-Hill, 5th Edición. 2001, p: 409-460.
- [38] V. C. Farmer. "Infrared Spectra of Minerals". Mineralogical Society, London, 1974.
- [39] J. A., Gadsden. "Infrared Spectra of Minerals and Related Inorganic Compounds". Butterworths, London, 1975.
- [40] M. J. Wilson. "Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods". Editorial Chapman & Hall, London. 1994.
- [41] R. L. Zhiqang. "Industrial Applications of Electron Microscopy". Marcel Dekker INC, New York. 2003, p: 2-56.
- [42] H. G. Merkus. "Particle Size Measurements Fundamentals, Practice, Quality". Springer, Netherlands. 2009, p: 1-41.
- [43] Science Analytical Facilites [en línea]: *Spectroscopy*. <http://www.science.saf.kuniv.edu/index.php?page=facility_sm> [Consulta: 7 de Junio del 2010].

[44] C. Belver, M. A. Bañares, M. A. Vicente. “Materiales con Propiedades Tecnológicas Obtenidos por Modificación Química de un Caolín Natural”. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Vol 34 No 2, 2004, p: 148-154.

CAPÍTULO 3
TRATAMIENTO TÉRMICO DE LA ARCILLA
CAOLINÍTICA DE LA TETILLA-POPAYÁN.

3. MODIFICACIÓN DE LOS MINERALES UTILIZANDO TRATAMIENTOS TÉRMICOS.

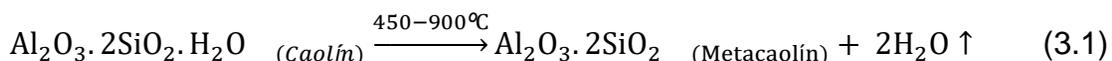
La estructura y la composición química de los minerales se modificada al someterlos a tratamientos térmicos. Los cambios que se generan en su estructura modifican las propiedades de los mismos y es por esto que se estudia el efecto de los tratamientos térmicos sobre los materiales para determinar si utilidad a la hora de ser considerados en procesos industriales [1]. Los valores de temperatura a los cuales pueden ocurrir cambios en la estructura de los minerales son muy diversos y dependen básicamente del origen de estos pero es posible definir cuatro rangos importantes de temperatura:

1. A temperaturas bajas (-5°C) se produce el congelamiento parcial de los minerales, ya que una parte del agua del interior de la estructura se convierte en hielo. Sin embargo, a temperaturas inferiores a -60°C , parte del agua contenida en la estructura puede permanecer en forma líquida [2].
2. Cuando la temperatura del sólido aumenta, por encima del punto de deshidratación pero por debajo de la temperatura de deshidroxilación, su morfología comienza a verse afectada debido a la pérdida de agua del interior de la estructura, modificándose drásticamente tanto la porosidad de la muestra como su acidez [3].
3. A temperaturas mayores a la de deshidroxilación, ocurren cambios que dependen del grupo al que el mineral que se este analizando pertenezca. Para el caso de minerales tipo 2:1 o T:O:T, las capas octaédricas del material son destruidas. Para el caso particular de las arcillas caolinítica, algunas características tienden a mantenerse pero en general el mineral se torna amorfo a estas temperaturas [4].
4. Cuando la temperatura es mucho más alta que la temperatura de deshidroxilación del mineral, ocurren dos situaciones: la primera es la pérdida completa de cristalinidad del mineral y la segunda la formación de nuevas fases cristalinas relacionadas con el material de origen [5].

3.1. TRANSICIÓN CAOLÍN-METACAOLÍN

Cuando una arcilla caolinítica se trata térmicamente, por encima de la temperatura de deshidroxilación, se producen procesos endotérmicos, en el interior de la arcilla, que conducen a la formación de un metacaolín; esta transición ocurre entre 500 y 900°C dependiendo del origen de la arcilla caolinítica y del régimen de calentamiento al que sea sometida [6].

El metacaolín es un material puzolánico, y su descubrimiento se remonta hacia los años 60 cuando Jupíá Brezil lo utilizó en el proceso de fabricación de hormigón [7]. El proceso de transformación de la arcilla caolinítica en metacaolín, se propicia realizando un tratamiento térmico a la arcilla por encima de 100°C, para eliminar el agua absorbida por la estructura, y calentándola posteriormente a temperaturas superiores a 500°C, lo que permite descomponer la estructura laminar de la arcilla caolinítica, por la pérdida de los grupos hidroxilos característicos de la caolinita, lo que ocasiona una pérdida de la cristalinidad del material [8]. Se considera que la transición caolín-metacaolín no genera sólidos completamente amorfos debido a que el tratamiento térmico, genera una mezcla de alúmina y sílice amorfa; estudios sobre este tema indican que se conservan algunas características estructurales, propias de la caolinítica, en las muestras tratadas térmicamente por encima de 450°C [9]. La ecuación química siguiente describe el proceso de transformación del caolín a metacaolín [10].



A temperaturas superiores a los 900°C, el metacaolín sufre reacciones que permiten obtener otros tipos de compuestos cristalinos. Los productos obtenidos al realizarle tratamientos térmicos a la arcilla a elevadas temperaturas, son mullita y cristobalita. En la figura 3.1 se indican los productos que se obtienen de la arcilla caolinítica al someterla a tratamientos térmicos [11]. Las propiedades fisicoquímicas más relevantes del metacaolín difieren un poco de las propiedades de el caolín del cual se obtuvo, destacándose la composición química que presenta y que se encuentra entre un 50-55% de SiO₂ y 40-45% de Al₂O₃; un cambio en la coordinación de la capa octaedrita que contiene al aluminio (Al³⁺), ocasiona que el metacaolín sea más susceptible al ataque con ácidos orgánicos lo que generaría cambios en su composición, área superficial, entre 10 y 25 m²/Kg, tamaño de partícula, superior a 2µm, gravedad específica de 2.5, y su color blanco, entre otras [12].

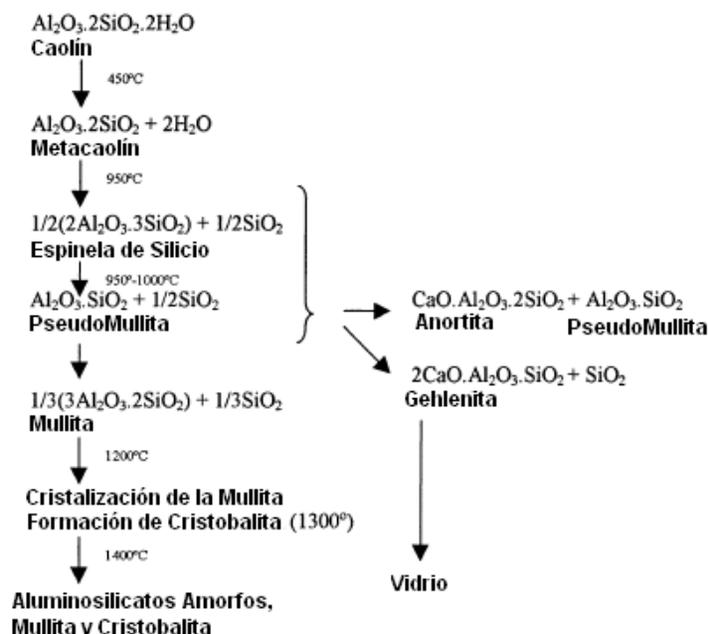


Figura 3.1. *Materiales obtenidos a partir de una arcilla al ser sometida a tratamientos térmicos a diferentes temperaturas [10].*

El metacaolín se puede utilizar como material de partida en la síntesis de zeolitas. En los últimos veinte años, las aplicaciones de esta materia prima se han diversificado debido a su bajo costo de obtención (500 dólares/tonelada). En la industria del cemento, el metacaolín se ha utilizado como puzolánico en el proceso de elaboración del hormigón, ya que permite mejorar las propiedades mecánicas de este material y a que trae importantes beneficios ambientales; en la industria del caucho es utilizado como material de relleno, al igual que las arcillas caoliníticas naturales, así como aditivo en: alimentos, pesticidas, medicamentos, detergentes, yesos, entre muchas otras industrias [13].

Debido a la gran diversidad de minerales y diferencias composicionales, que se pueden encontrar en la naturaleza, es difícil proponer un único régimen de calentamiento que produzca los mismos cambios estructurales y químicos en las diferentes materias primas de partida. En este capítulo se indican los resultados del estudio del efecto del tratamiento térmico sobre las características de la arcilla caolinítica de la zona Tetilla-Popayán. Para realizar este estudio se utilizaron diferentes técnicas de caracterización como difracción de rayos X, Espectroscopia IR, Microscopía Electrónica de Barrido y Absorción de Nitrógeno.

3.2. ESTUDIO DEL TRATAMIENTO TÉRMICO DE LA ARCILLA CAOLINÍTICA DE LA TETILLA-POPAYÁN.

La materia prima utilizada para estudiar el efecto del tratamiento térmico sobre las características de una arcilla caolinítica, fue el material recolectado en la zona la Tetilla y al que se le realizaron los diferentes tratamientos previos que se indicaron en el capítulo 1 de este documento. Para el estudio se tomaron ~10 gr del material y se colocaron en el interior del horno Maxtermo como el que cuenta el laboratorio CYTEMAC (figura 3.2)



Figura 3.2. Cámara del horno Maxtermo utilizado para realizar el tratamiento térmico de las muestras de arcilla caolinítica de interés.

Cada una de las muestras de arcilla caolinítica fueron sometidas a diferentes tratamientos térmicos utilizando para ello el programa de calentamiento que se muestra en la figura 3.3. La parte 1 del tratamiento térmico, calentamiento a 200°C durante 30 minutos, tenía como objetivo eliminar el agua presente en la muestra. Entre la parte 1 y la parte 2, se favoreció la eliminación de la fase orgánica, así como el desarrollo de las reacciones de deshidroxilación; es por esto que el calentamiento del sólido, en esta etapa del programa de calentamiento, se realizó a una velocidad lenta (3°C/min). En la parte 2 del programa de calentamiento, cada muestra de arcilla caolinítica se trató a diferentes temperaturas (entre 300 y 600°C, 650°C, 675°C, y entre 700 y 1000°C), durante seis horas, para que se desarrollen de manera completa las reacciones de oxidación de la fase orgánica y las de deshidroxilación; a las más altas temperaturas se favorecieron,

adicionalmente, reacciones que generarían una transformación de fase en la muestra.

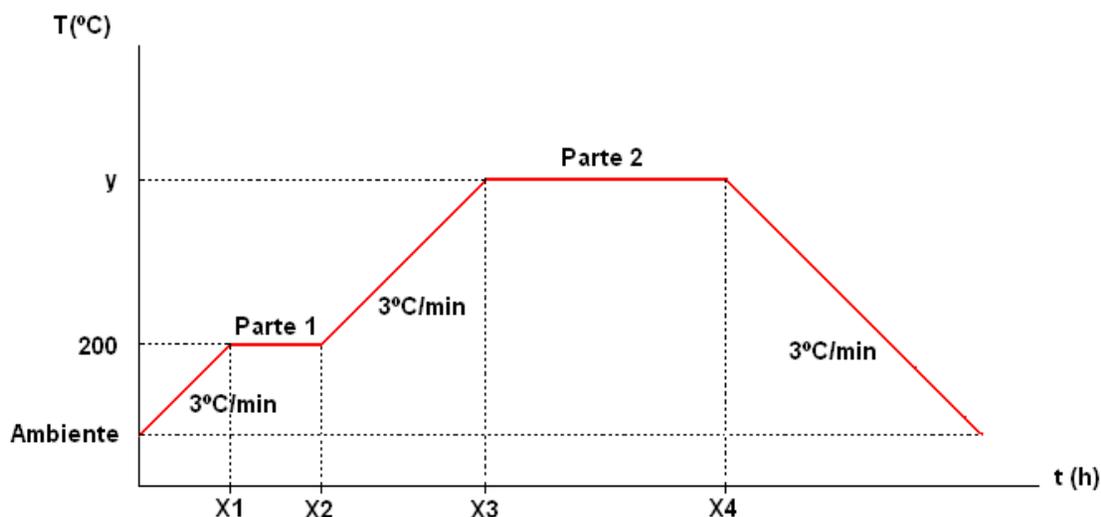


Figura 3.3. Programa de calentamiento utilizado para tratar térmicamente las muestras de arcilla caolinítica de la zona Tetilla Popayán.

Al finalizar el tratamiento térmico de los sólidos, estos fueron nuevamente tamizados, para eliminar algunas partículas grandes, agregados, que se formaron durante el tratamiento térmico; finalmente cada una de estas muestras se utilizaron para diferentes caracterizaciones propuestas.

3.2.1. Transformación de la Estructura Cristalina.

Los espectros que se observan en la figura 3.4 corresponden a las muestras tratadas a diferentes temperaturas: a 500°C (CTT-500), 600°C (CTT-600), 700°C (CTT-700), 800°C (CTT-800) y 1000°C (CTT-1000). Los difractogramas fueron obtenidos utilizando el mismo instrumento al cual se hizo referencia en el capítulo 1 y bajo las mismas condiciones de operación. La identificación de fases indicó que las muestras analizadas tienen como fase mayoritaria, y casi única, el cuarzo (PDF 46-1045).

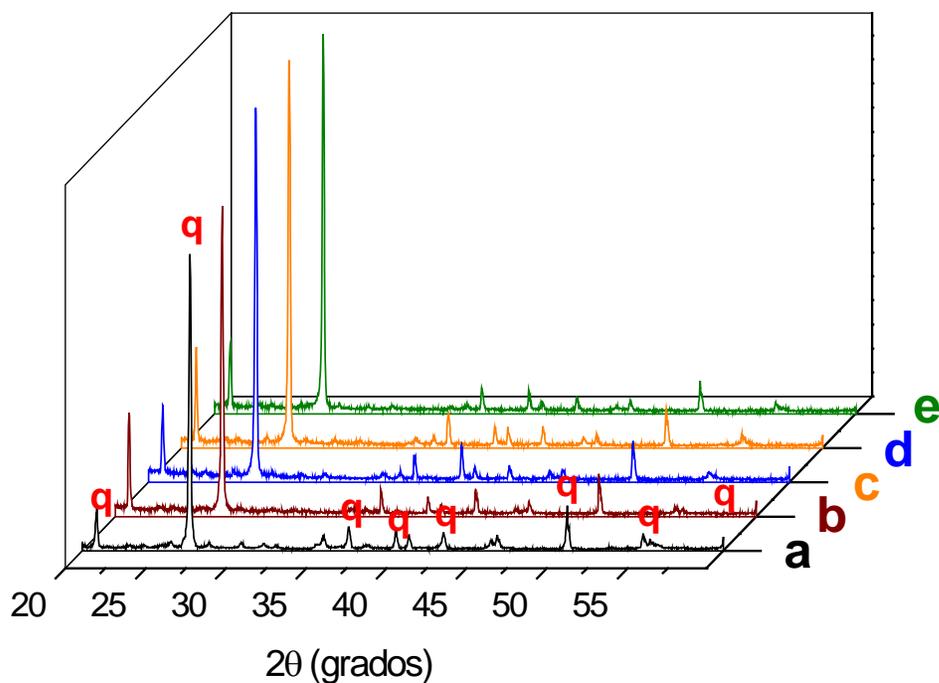


Figura 3.4. Difractogramas de rayos X correspondiente a las muestras: (a) CTT-500(a), (b) CTT-600, (c) CTT-700, (d) CTT-800 y (e) CTT-1000.

Para analizar con mayor cuidado los cambios que ocurren en los difractogramas de rayos X de la figura 3.4 se muestran los difractogramas de la arcilla caolinítica natural (CTT), figura 3.5 (a), y de la misma arcilla tratada térmicamente a 700 °C (CTT-700) figura 3.5 (b). Se realizó un “zoom” de las regiones del espectro en donde se ubican los picos más representativos de la caolinita observándose como el incremento de la temperatura produce la desaparición de estos picos de caolinita; algo similar ocurre para las muestras CTT-800 y CTT-1000 (que no se muestran en el texto). Esto pone de manifiesto la transición de fase que ocurre en la arcilla caolinítica por debajo de los 700°C, la cual va acompañada de un cambio en la estructura cristalina tal que la caolinita se convierte en un sólido amorfo [14].

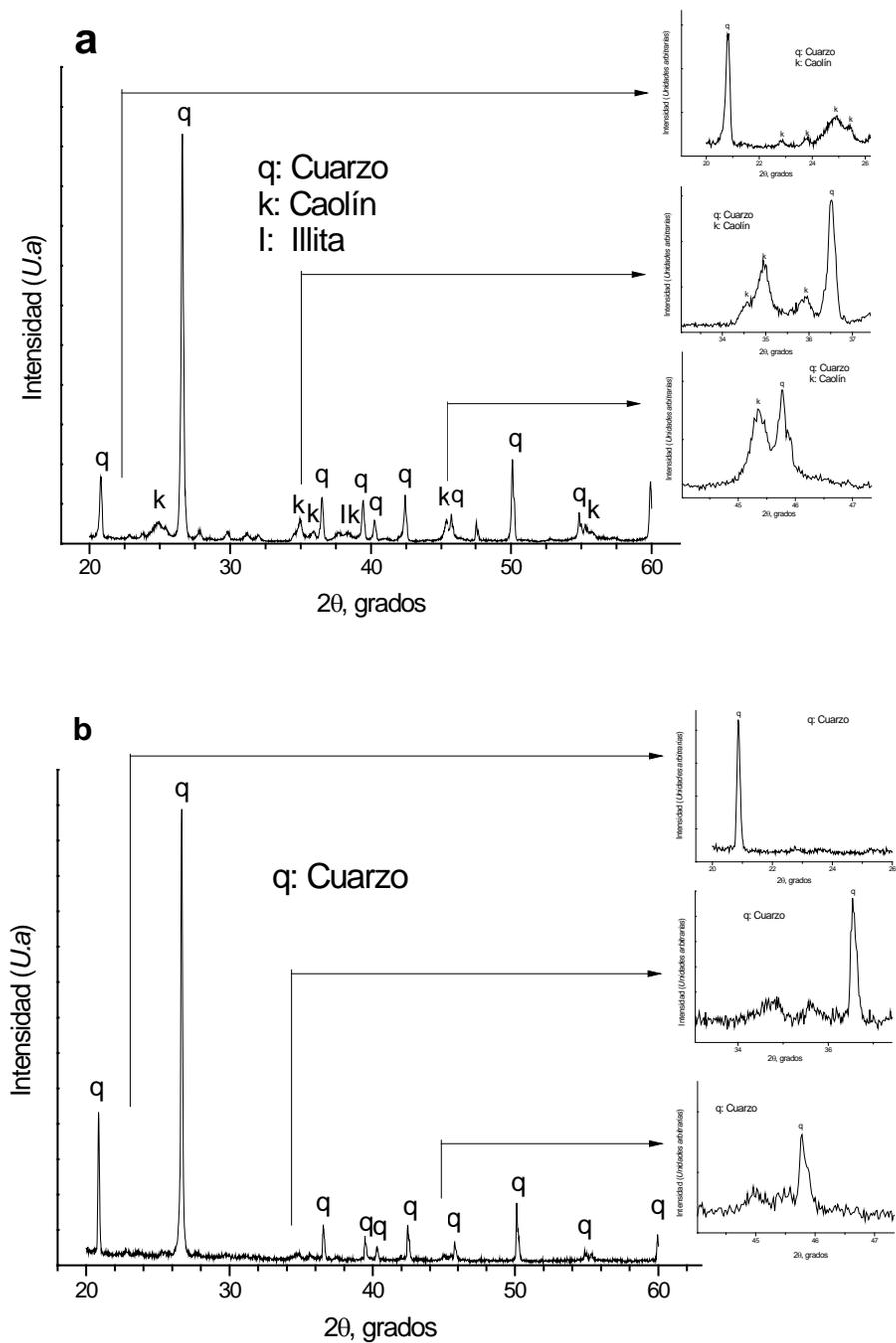
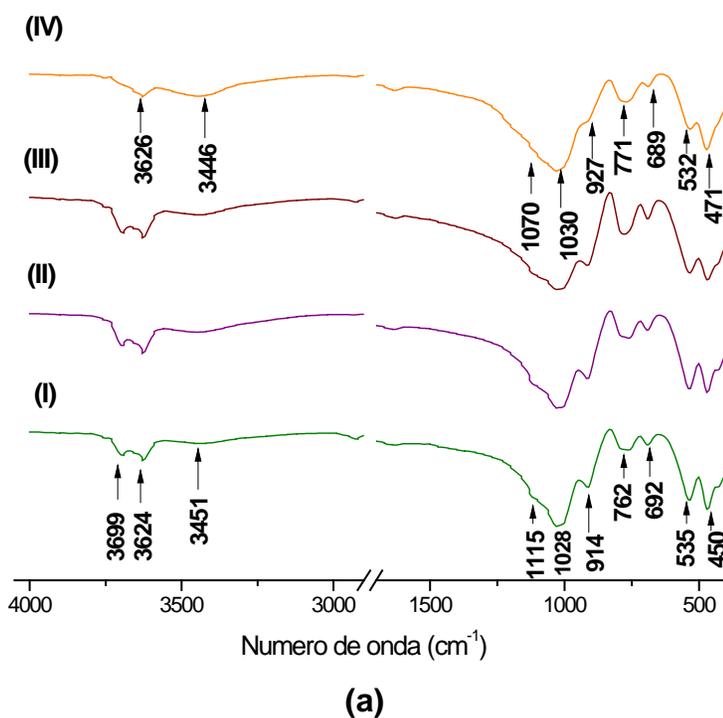
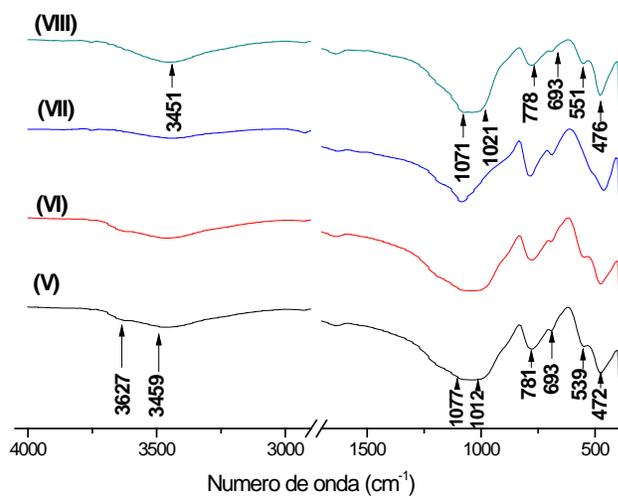


Figura 3.5. Difractogramas de rayos-x correspondientes a las muestras: (a) CTT y (b) CTT-700.

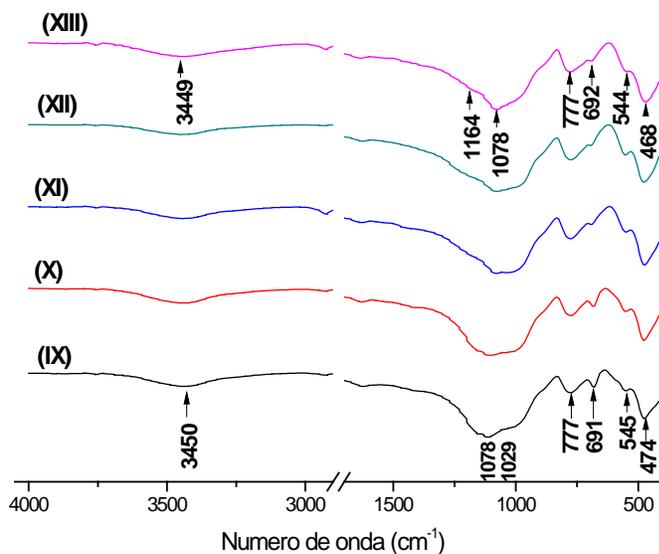
3.2.2. Uso de la Espectroscopia Infrarroja para Estudiar la Transformación de la Arcilla Caolinítica.

En la figura 3.6 se muestran los resultados de espectroscopia IR para las muestras de arcilla caolinítica tratadas a diferentes temperaturas: entre temperatura ambiente y 500°C (figura 3.6 (a)), entre 600 y 700°C (figura 3.6 (b)) y 750 y 1000°C (figura 3.6 (c)). Los espectros se tomaron utilizando el mismo instrumentó mencionado en el capítulo 1, empleando las mismas condiciones de operación y preparación de las muestras.





(b)

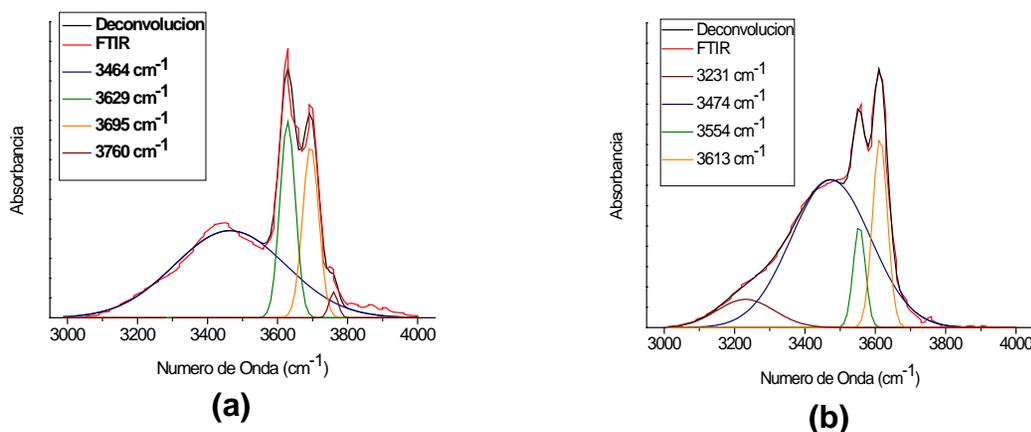


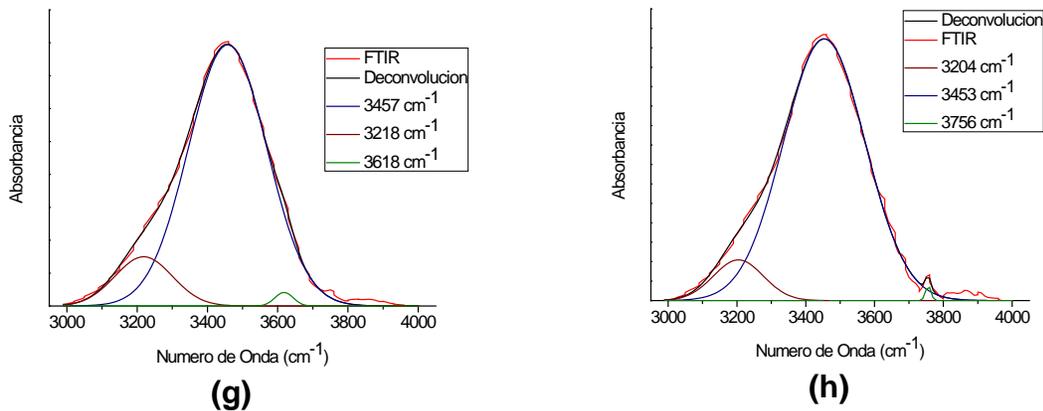
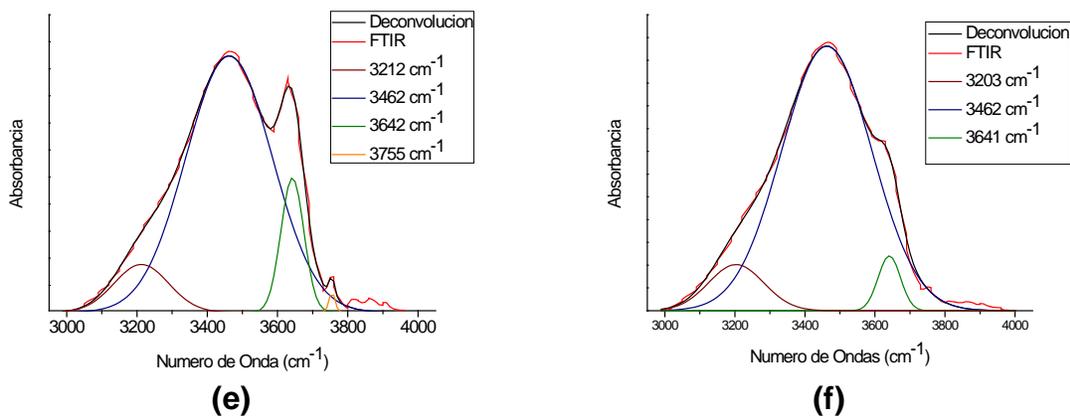
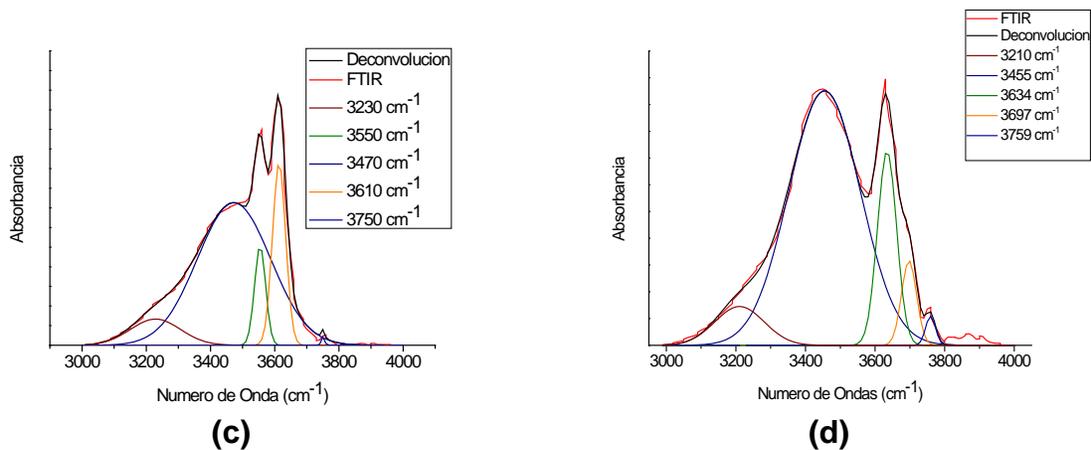
(c)

Figura 3.6. Espectros IR de muestras tratadas térmicamente a diferentes temperaturas: (a) entre temperatura ambiente y 500°C ((I) sin tratamiento (CTT); (II) 300°C ; (III) 400°C y (IV) 500°C); (b): entre 600 y 700°C ((V) 600°C ; (VI) 650°C ; (VII) 675°C y (VIII) 700°C) y (c) entre 750 y 1000°C ((IX) 750°C ; (X) 800°C ; (XI) 850°C ; (XII) 950°C y (XIII) 1000°C).

En la figura 3.6, se pueden observar cambios que ocurren en la muestra CTT al someterla al tratamiento térmico. Los cambios más destacados que se observan se presentan en la región comprendida entre 4000 y 3000 cm^{-1} , región donde se encuentran ubicados la mayor parte de enlaces asociados a los grupos hidroxilo [15]. Cada una de las bandas que se observan en la figura 3.6, se pueden asociar a un grupo funcional, y por lo tanto a un modo de vibración particular, como se indicó en la tabla 2.5 del capítulo 2 de este documento. Para analizar más a fondo los cambios que ocurren en cada uno de los grupos funcionales, se realizó el proceso de deconvolución del espectro para lo cual, al igual que el procedimiento realizado en el capítulo 2, se utilizó la herramienta computación Fityk 0.8.6 y se eligió, para realizar el procesos de deconvolución de las bandas, la función Gaussiana que permitió minimizar los errores residuales. Para hacer más evidentes, y menos confusos, los resultados del análisis de deconvolución se dividió el espectro IR en tres grandes regiones: a primera de 4000 y 3000 cm^{-1} , en donde se ubican los enlaces relacionados con los grupos hidroxilo, otra entre 1300 a 830 cm^{-1} , región donde se ubican los enlaces más importantes del Silicio (Si^{4+}), y finalmente una entre 830 y 400 cm^{-1} donde se ubican las bandas asociadas a los enlaces que forman en aluminio (Al^{3+}) y silicio (Si^{4+}).

En la figura 3.7 se muestran los resultados de la deconvolución realizada al espectro en la región entre 4000 y 3000 cm^{-1} . Los resultados indican que las bandas asociadas a grupos funcionales hidroxilos, del interior de la estructura, comienzan a desaparecer (3883, 3715, 3694 y 3629 cm^{-1}) mientras que otras comienzan a fortalecerse como es el caso de las que corresponden a grupos hidroxilos del exterior de la estructura, 3629 cm^{-1} y la nueva banda a $\sim 3224 \text{ cm}^{-1}$ asociadas a modos vibracionales de tensión de los grupos hidroxilo del exterior de la estructura [15]. Los cambios que se presentan van acompañados con el desplazamiento de los números de onda correspondiente a cada banda.





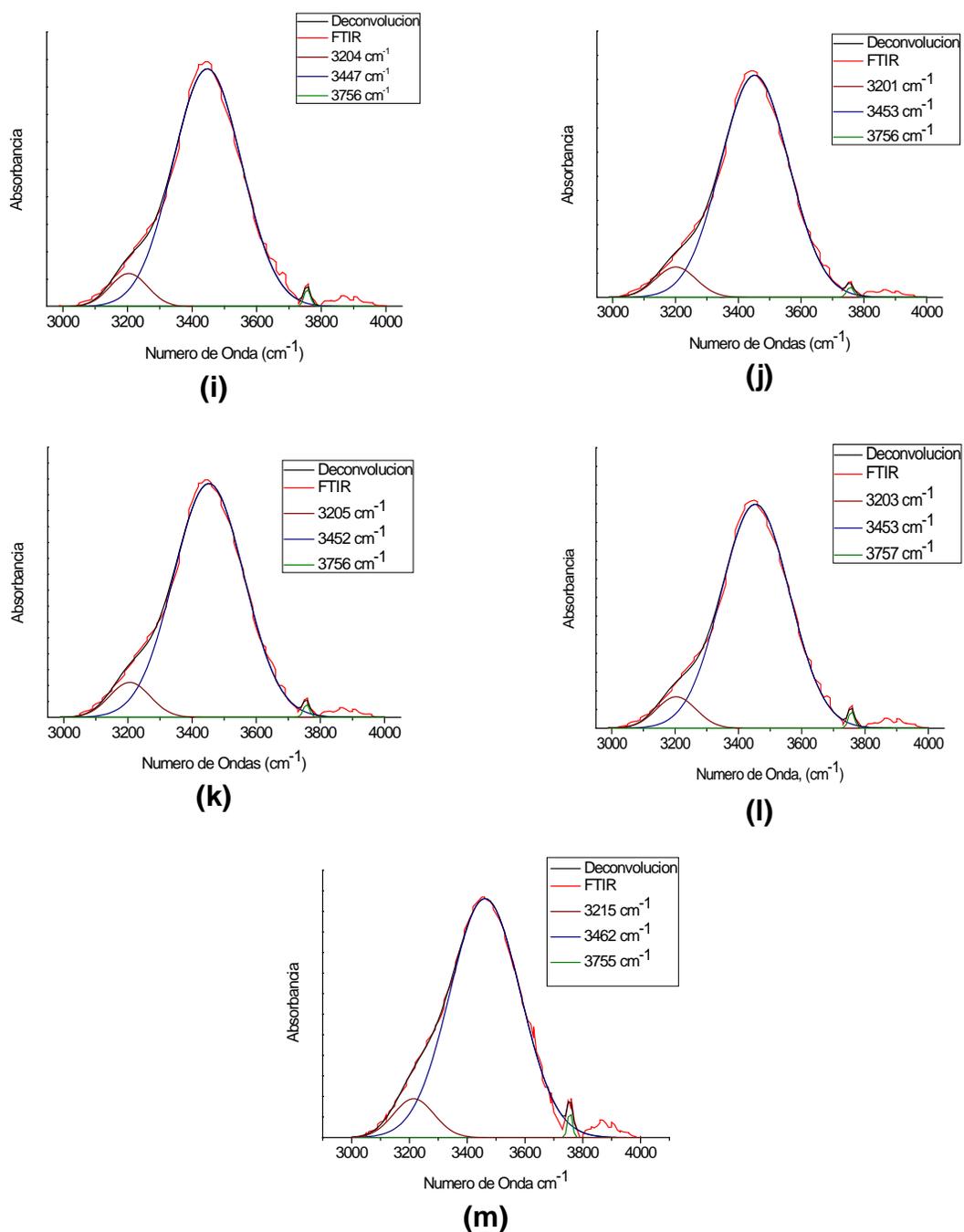


Figura 3.7. Deconvolución de las bandas ubicadas entre 3000 y 4000 cm^{-1} para los espectros IR correspondientes a la muestra sin tratamiento térmico (a) y tratadas a: 300°C (b), 400°C (c), 500°C (d), 600°C (e), 650°C (f), 6750°C (g), 700°C (h), 750°C (i), 800°C (j), 850°C (k), 950°C (l) y 1000°C (m).

Ya que durante el tratamiento térmico a que se somete la arcilla caolinítica, las reacciones de deshidroxilación son las más importantes, en la figura 3.8 se muestra la evolución de las bandas asociadas a los grupos hidroxilos, ubicados en la región de 4000 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} ; durante el tratamiento ellas cambian de ubicación mientras que otras desaparecen. A medida que se incrementa la temperatura de tratamiento, la banda ubicada a 3695 cm^{-1} , asociada a los O-H estructurales (modo de estiramiento), comienza a desplazarse hacia números de onda mayores. Por otro lado, la banda ubicada a 3629 cm^{-1} , asociada a los O-H estructurales (modo de tensión), comienza a desplazarse hacia números de onda mayores y a disminuir su "intensidad relativa" hasta que desaparece completamente a 650°C . Otra banda importante de analizar es la ubicada en 3464 cm^{-1} que comienza a desplazarse hacia números de onda mayores; la banda a 3230 cm^{-1} se hace evidente después de los 300°C y se mantiene durante todos los tratamientos.

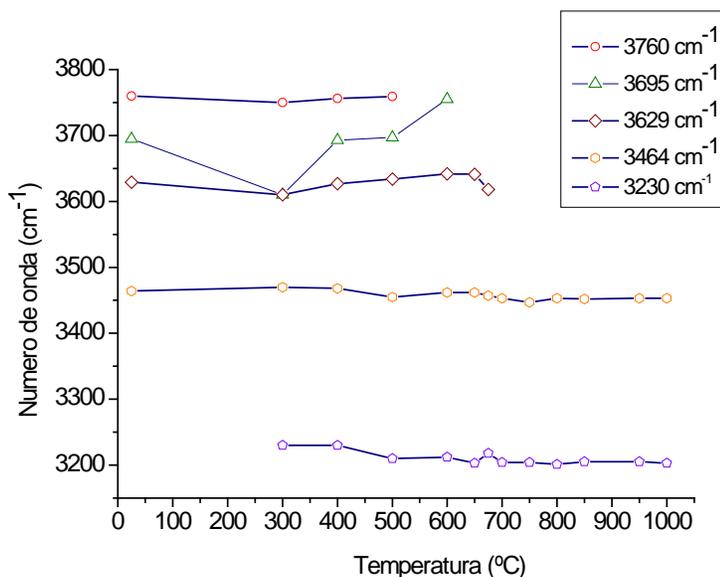


Figura 3.8. Evolución de los grupos hidroxilo relacionados con bandas ubicadas en la región de 4000 a 3000 cm^{-1} , en función de la temperatura.

Para analizar más cuidadosamente los cambios que ocurren en la arcilla caolinítica, por acción del tratamiento térmico, se utilizó el concepto de área integrada para analizar semicuantitativamente la evolución de cada uno de los grupos funcionales de interés. En la figura 3.9 se muestran los resultados de área integrada para los grupos funcionales más importantes asociados a bandas ubicadas en esta región, donde se ha expresado el área integrada como, A_b/A_T siendo A_b el área de la banda fundamental a analizar y A_T al área total de la banda experimental, en la región entre 4000 y 3000 cm^{-1} .

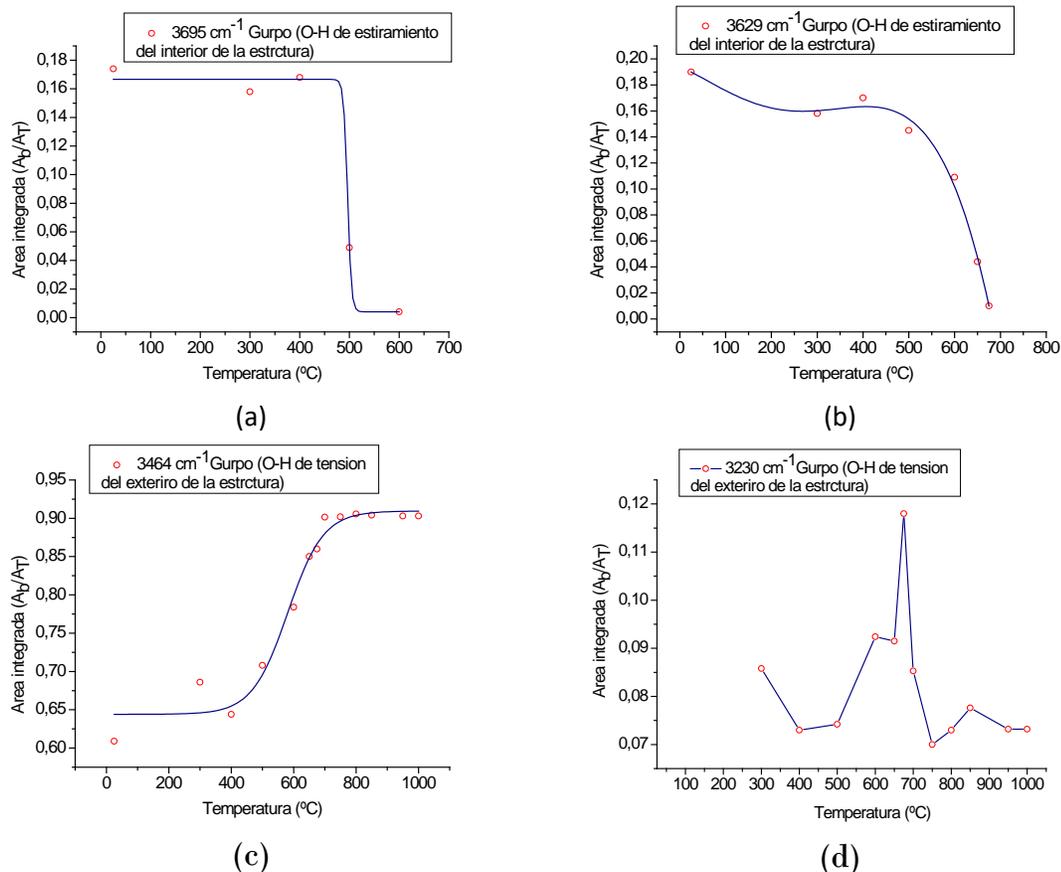
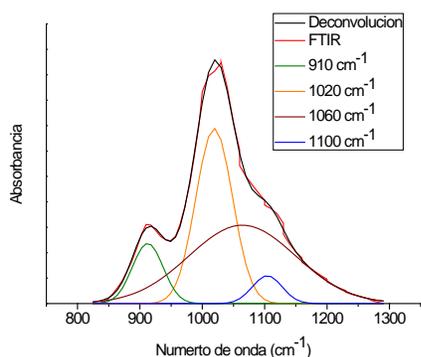


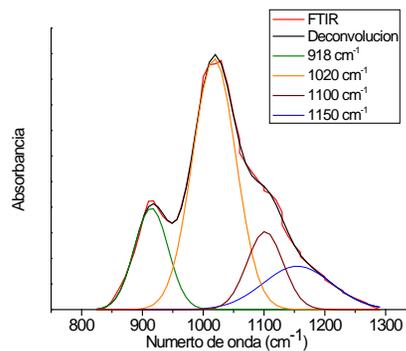
Figura 3.9. Evolución de las áreas integradas, A_b/A_T , correspondiente a las bandas a: (a) 3695 cm^{-1} , (b) 3629 cm^{-1} , (c) 3464 cm^{-1} y (d) 3230 cm^{-1} .

En las figuras 3.9 (a) y 3.9 (b) se aprecia la evolución del área correspondientes a los grupos funcionales O-H del interior de la estructura, 3695 cm^{-1} y 3629 cm^{-1} . En las figuras 3.9 (a) y 3.9 (b) se observa la disminución de la “intensidad relativa”, al ir aumentando la temperatura, hasta que se acercan a cero a un valor de temperatura entre 600 y 700°C , fenómeno que estaría relacionado con las reacciones de deshidroxilación de la arcilla caolinítica. Por otro lado, la banda asociada a los modos de tensión de los grupos O-H del exterior de la estructura, 3464 cm^{-1} , aumenta su “intensidad relativa” conforme la temperatura de tratamiento aumenta alcanzando un valor máximo a los 700°C , condición que se mantiene para los tratamientos a temperaturas superiores a los 700°C . La banda a 3230 cm^{-1} , asociada a modos de tensión del enlace O-H del exterior de la estructura, no presenta un comportamiento definido y el valor de su área integrada es bajo.

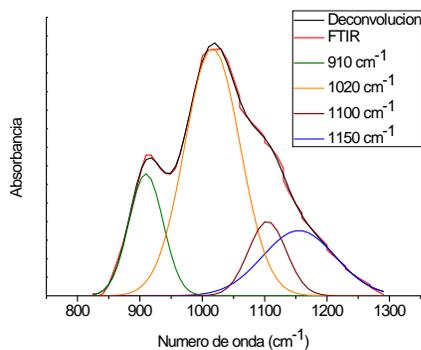
Para el caso de la región comprendida entre 1300 a 830 cm^{-1} , en la figura 3.10 se muestran los resultados obtenidos al realizar la deconvolución de esta región, para cada una de las temperaturas utilizadas para los tratamientos térmicos. En esta región se encuentran las bandas asociadas a los modos vibracionales de estiramiento del enlace Si-O (1150, 1100 y 1020 cm^{-1}) y la del modo vibracional de deformación del enlace Al-OH-Al, ubicada a 910 cm^{-1} [16].



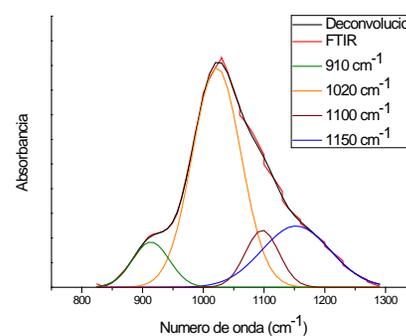
(a)



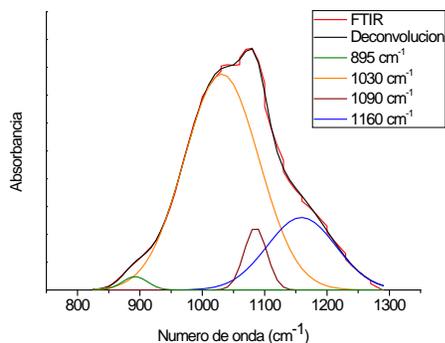
(b)



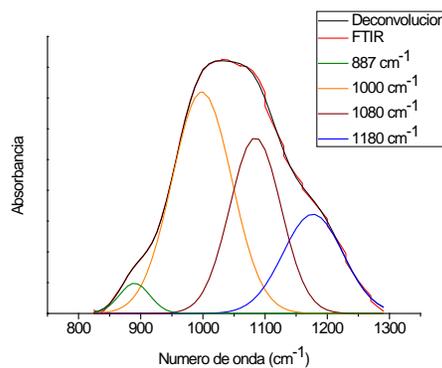
(c)



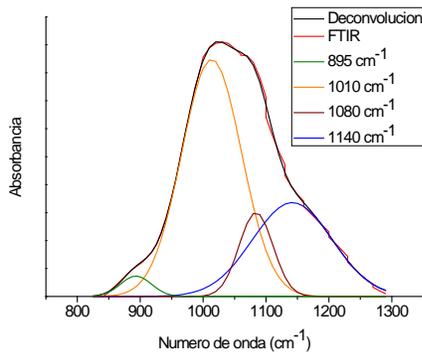
(d)



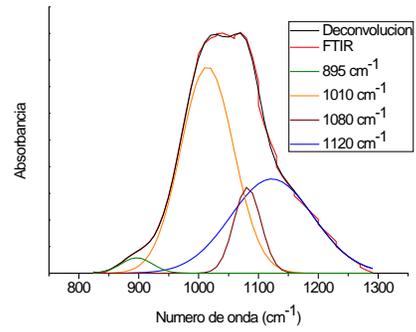
(e)



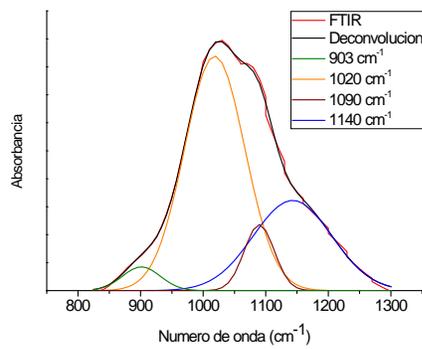
(f)



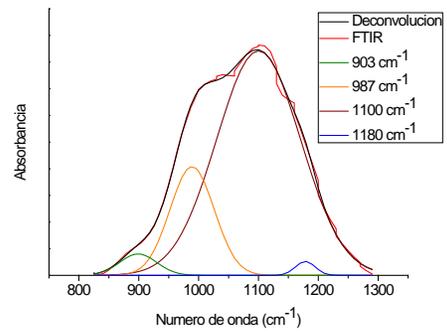
(g)



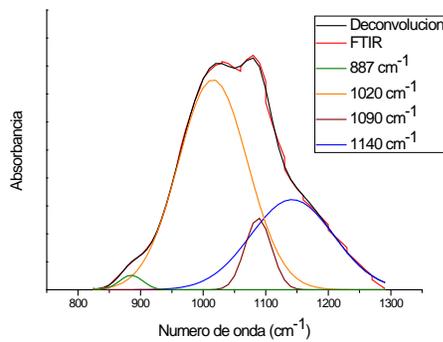
(h)



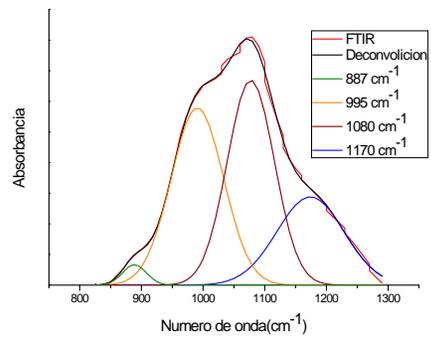
(i)



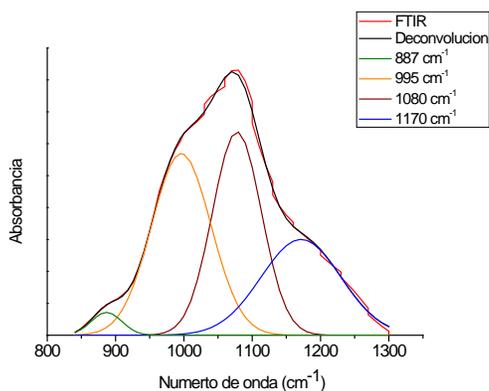
(j)



(k)



(l)



(m)

Figura 3.10. Deconvolución de las bandas ubicadas entre 830 y 1300 cm^{-1} para los espectros IR correspondientes a la muestra sin tratamiento térmico (a) y tratadas a: 300°C (b), 400°C (c), 500°C (d), 600°C (e), 650°C (f), 6750°C(g), 700°C(h), 750 °C (i), 800 °C (j), 850 °C (k), 950 °C (l) y 1000°C(m).

Los resultados de deconvolución de esta región, entre 830 y 1300 cm^{-1} , muestran un comportamiento bastante irregular. Un resultado a destacar se indica en la figura 3.11 donde se observa el área integrada correspondiente a la banda fundamental del modo vibracional de deformación del Al-OH-Al. En la gráfica se puede apreciar como por encima de los 500°C, la concentración de este grupo funcional disminuye hasta alcanzar un valor más o menos constante.

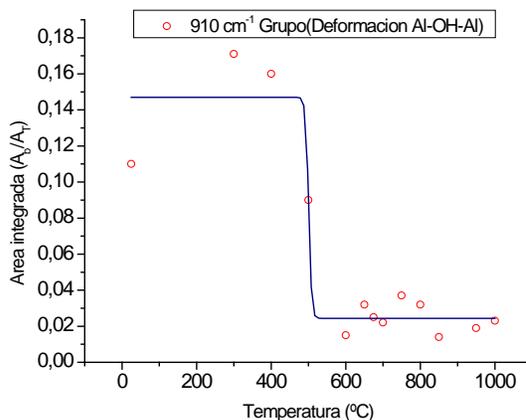
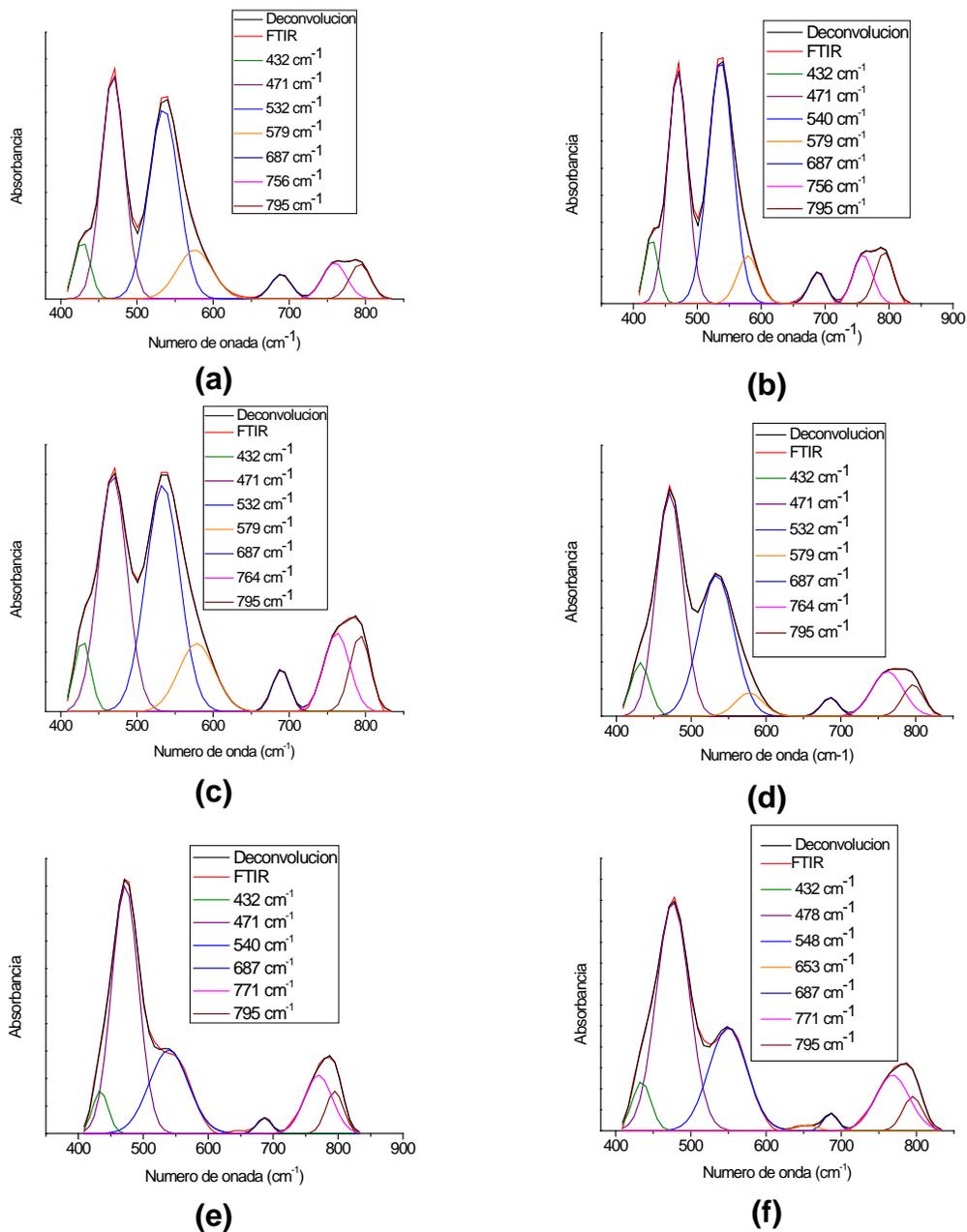
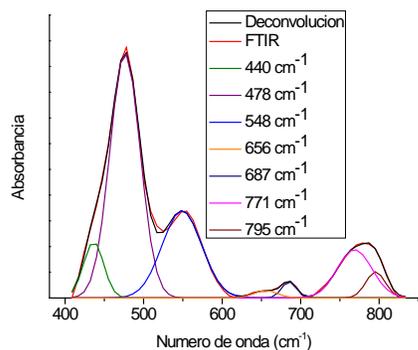


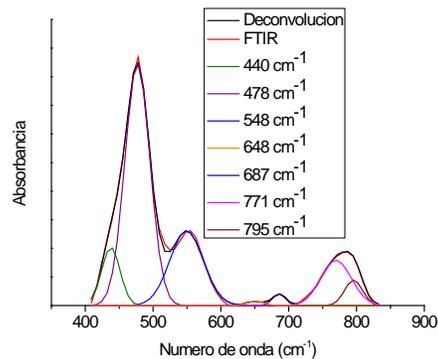
Figura 3.11. Evolución de las áreas integradas, A_b/A_T , correspondiente a la bandas a 910 cm^{-1} .

En la figura 3.12 se muestran los resultados de deconvolución correspondiente a la última región en la que fue subdividido el espectro IR entre 830 y 400 cm^{-1} . En los resultados de deconvolución se puede observar que esta región es bastante estable y que se presentan pequeñas modificaciones por acción del tratamiento térmico; se puede resaltar la disminución de la “intensidad relativa” de la banda a 532 cm^{-1} asociada a la deformación del enlace Al-O-Si y el desplazamiento hacia números de onda mayores de la banda a 579 cm^{-1} la cual no se encuentra reportada en la literatura.

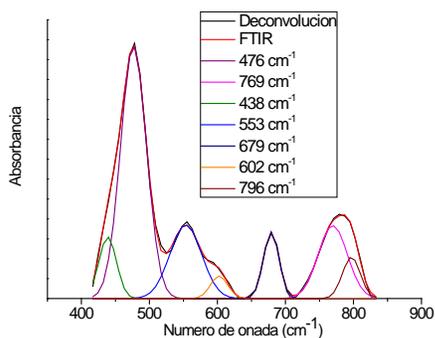




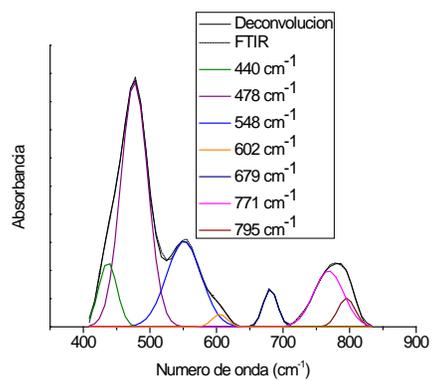
(g)



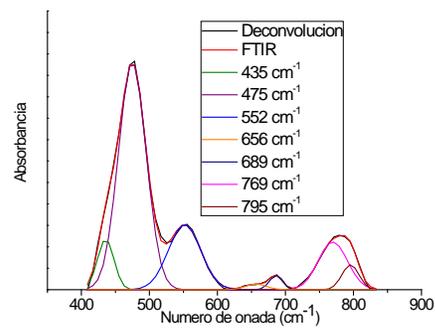
(h)



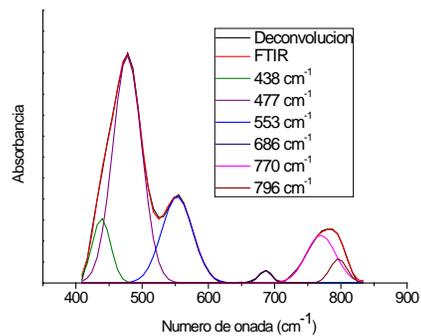
(i)



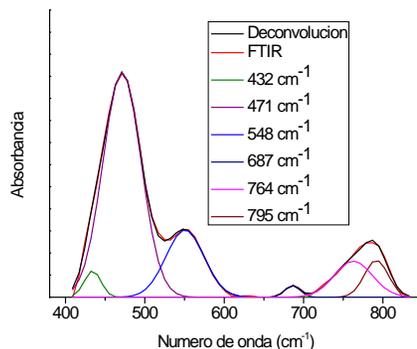
(j)



(k)



(l)



(m)

Figura 3.12. Deconvolución de las bandas ubicadas entre 400 y 830 cm^{-1} para los espectros IR correspondientes a la muestra sin tratamiento térmico (a) y tratadas a: 300°C (b), 400°C (c), 500°C (d), 600°C (e), 650°C (f), 6750°C(g), 700°C(h), 750 °C (i), 800 °C (j), 850 °C (k), 950 °C (l) y 1000°C(m).

En la figura 3.13 se muestran los resultados de área integrada correspondiente a las bandas asociadas a los grupos funcionales más representativos de esta subregión del espectro; se observa la evolución del área integrada de las bandas a 471 cm^{-1} , 532 cm^{-1} y 756 cm^{-1} . En la figura 3.13(a) se aprecia que la “intensidad relativa” de la banda a 471 cm^{-1} , asociada al modo vibracional de flexión del enlace Si-O-Si, aumentó significativamente al incrementar la temperatura del tratamiento, alcanzando un valor máximo a los 800°C. Una situación similar ocurrió con la banda a 756 cm^{-1} , asociada aun modo vibracional del enlace Si-O, cuya “intensidad relativa” aumentó al incrementar la temperatura, adquiriendo un valor máximo a los 700°C, condición que se mantuvo para las otras temperaturas de tratamiento mayores a los 700°C (figura 3.13(c)).

Por otro lado, la disminución de la “intensidad relativa” de la banda a 532 cm^{-1} , en la figura 3.13 (b), indica que la cantidad de grupos funcionales Si-O-Al, en el interior de la estructura, se redujo a medida que se incrementaba la temperatura; a partir de los 700°C adquirió un valor pequeño de área integrada que se tornó constante para tratamientos térmicos a temperaturas mayores. Este comportamiento estaría relacionado con el cambio del entorno hexa-coordinado a penta y tetra-coordinado del aluminio [17].

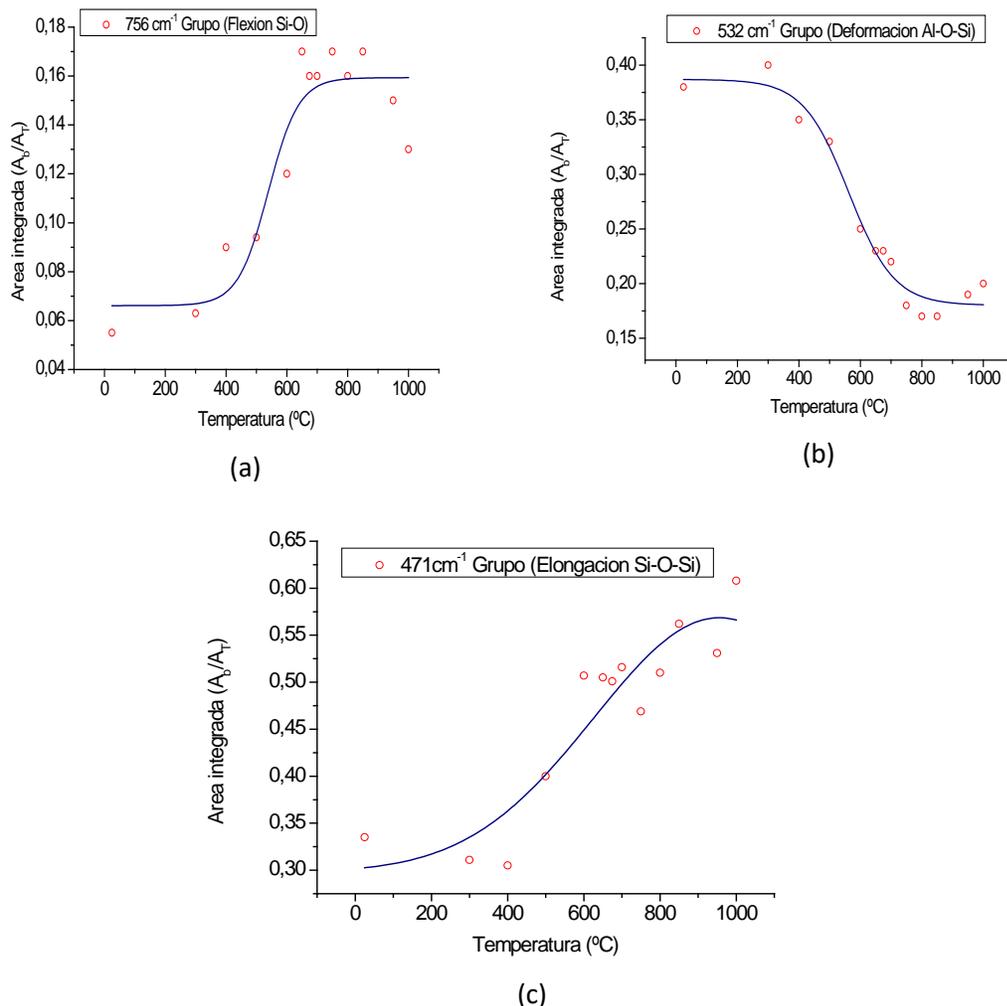


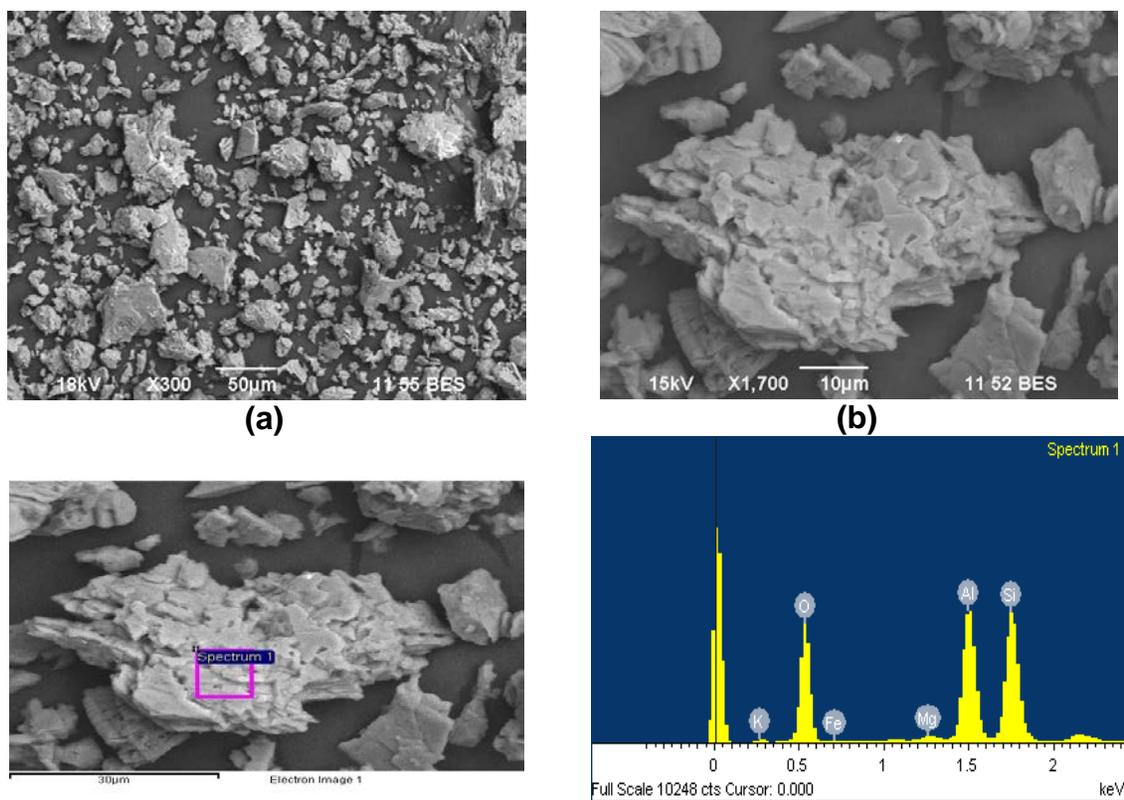
Figura 3.13. Evolución de las áreas integradas, A_i/A_T , correspondiente a las bandas a: (a) 756 cm^{-1} , (b) 532 cm^{-1} y (c) 471 cm^{-1} .

3.2.3. Modificación de la Morfología y Tamaño de las Partículas de la Arcilla por el Tratamiento Térmico.

Con el fin de conocer los cambios que ocurren en la morfología y el tamaño de las partículas, con el incremento de la temperatura de tratamiento térmico, se utilizó la técnica de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB). Para ello se empleó el equipo JEOL JSM6490LV, de la Universidad del Valle, el cual posee una microsonda EDS la cual permitió realizar análisis químicos puntuales de los elementos presentes en las muestras. Las imágenes que se muestran en este trabajo fueron tomadas utilizando electrones retrodispersados.

Las muestras seleccionadas para el análisis con MEB, fueron seleccionadas considerando los resultados de espectroscopia infrarroja. Solo se utilizaron las muestras a la temperatura de transición caolín-metacaolín y dos más obtenidas a una temperatura inferior a la de transición y otra por encima de ella.

En la figura 3.14 se muestran las fotografías correspondientes a la muestra tratada térmicamente a 500°C durante 6 horas (CTT-500). En la figuras 3.14 (a) y 3.14 (b) se puede apreciar una distribución de tamaño de partícula poco uniforme en donde se observan partículas con tamaños inferiores a las 10µm y otras con tamaños cercanos a las 50 µm. También se puede observar que a pesar del tratamiento térmico realizado a la muestra, se conservó la estructura laminar típica de esta clase de material. Es importante resaltar también la presencia de algunos poros en la muestra (figura 3.14 (b)). En la figura 3.14 (c) se muestra el espectro EDS para la zona señalada. Los datos obtenidos de esta medición se indican en la tabla 3.1, y ellos resaltan un alto contenido de sílice y alúmina, así como algunas impurezas de hierro, potasio y magnesio.



(c)
Figura 3.14. Fotografías tomadas con el microscopio electrónico de barrido de la muestra CTT-500 a diferentes magnificaciones: (a) 300X, (b) 1700X (c) a 1700X acompañada del espectro EDS.

Tabal 3.1. Resultados de EDS obtenidos para la muestra de Arcilla caolinítica natural (CTT-500).

Muestra	Concentración atómica (%)							O/Si	O/Al
	Oxígeno	Silicio	Aluminio	Potasio	Hierro	Magnesio			
CTT-500	47,67	23.96	18.96	7.52	1.43	0.47	2.0	2.51	

En la figura 3.15 se observan las fotografías obtenidas con MEB de la muestra CTT-700, muestra que corresponde a la temperatura de transición caolín-metacaolín, tal como lo indican los resultados de espectroscopía IR (figuras 3.9, 3.11 y 3.13). En las fotografías 3.15 (a) y 3.15 (b) se puede observar una distribución de partícula poco uniforme, y un crecimiento de las partículas con relación a las partículas de la figura 3.14, en la figura 3.15 el tamaño de las partículas oscila entre 10 y 50 μm , con la presencia de una mayor cantidad de partículas de mayor tamaño como consecuencia de la mayor temperatura a la que se realizó el tratamiento térmico se puede observar que la estructura laminar típica de la arcilla no sufre cambios drásticos por acción del tratamiento. En la figura 3.15 (c) y la tabla 3.2 se puede apreciar los resultados del análisis de EDS realizado a la muestra. Estos indican el alto contenido de sílice y alúmina, similares a los obtenidos para la muestra CTT-500 (tabla 3.1); la mayor diferencia entre ellas es que la muestra tratada a 700°C presenta disminución en la concentración de algunas de las impurezas típicas.

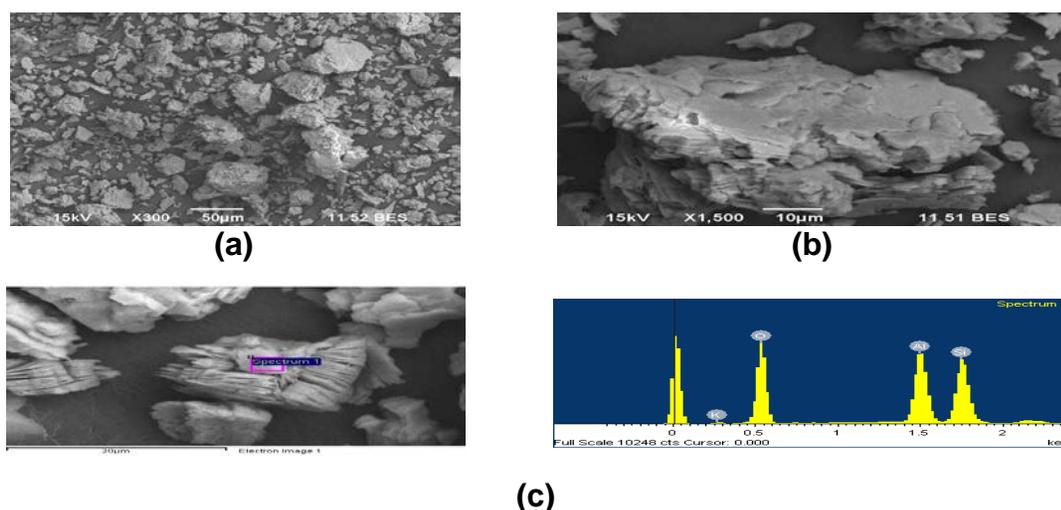


Figura 3.15. Fotografías tomadas con el microscopio electrónico de barrido de la muestra CTT-700 a diferentes magnificaciones: (a) 300X, (b) 1500X y (c) a 3000X acompañada del espectro EDS.

Tabla 3.2. Resultados de EDS obtenidos para la muestra de Arcilla caolinítica tratada térmicamente a 700°C (CTT-700).

Muestra	Concentración atómica (%)					O/Si	O/Al
	Oxígeno	Silicio	Aluminio	Potasio	Hierro		
CTT-700	53.73	23.61	20.02	2.03	0.61	2.28	2,68

En la figura 3.16 se ilustran las fotografías obtenidas con microscopía electrónica de barrido y el análisis de EDS, de la muestra de arcilla caolinítica tratada térmicamente a 850°C (CTT-850). En las fotografías 3.16 (a) y 3.16 (b) se puede observar el crecimiento de las partículas, en comparación con las muestras anteriores (figura 3.14 y 3.15). En la figura 3.16 (a) se observa la presencia de algunas estructuras laminares sueltas, y en la figura 3.16 (b) se pone en evidencia la reducción de la estructura laminar en las partículas.

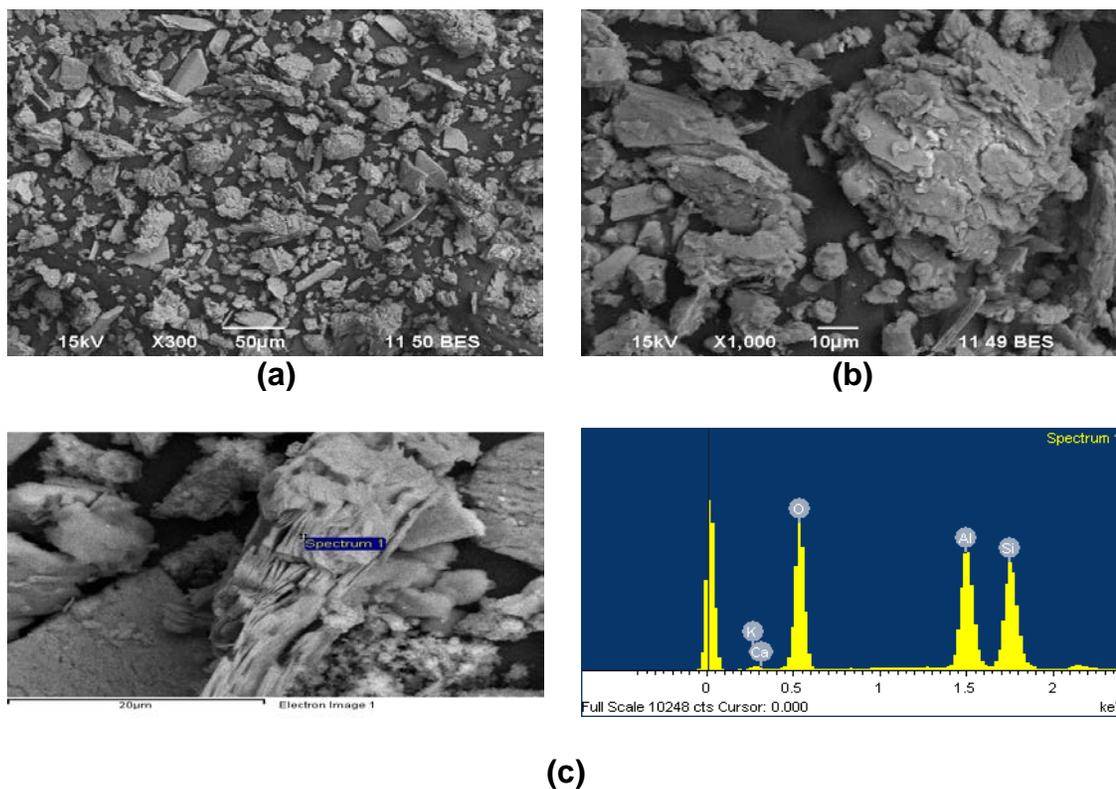


Figura 3.16. Fotografías tomadas con el microscopio electrónico de barrido de la muestra CTT-850 a diferentes magnificaciones: (a) 300X, (b) 1000X y (c) a 3000X acompañada del espectro EDS.

En la tabla 3.3 se indican los resultados del análisis químico de elementos obtenidos al utilizar la microsonda EDS. Estos resultados no presentan cambios apreciables con relación a los obtenidos para las muestras anteriores, CTT-500 (tabla 3.1), y CTT-700 (tabla 3.2).

Tabal 3.3. Resultados de EDS obtenidos para la muestra de Arcilla caolinítica tratada térmicamente a 850°C (CTT-850).

Muestra	Concentración atómica (%)					O/Si	O/Al
	Oxigeno	Silicio	Aluminio	Potasio	Calcio		
CTT-850	55.45	22.44	19.27	2.48	0.38	2.47	2.87

3.2.4. Superficie Específica.

En la figura 3.17 se observa la curva de adsorción de nitrógeno para la muestra CTT-700. El análisis se realizó para esta muestra ya la temperatura que se utilizó para su tratamiento térmico (700°C), correspondía al valor definido para la transición caolín-metacaolín. Además, este resultado era de vital importancia ya que esta fue una de las muestras que se utilizó como material de relleno en el proceso de fabricación de banas transportadoras de caucho elaboradas por la empresa ICOBANDAS S.A.

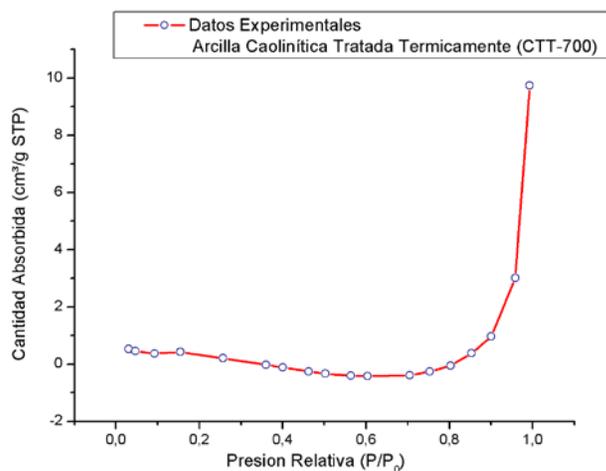


Figura 3.17. Isoterma de adsorción de N₂ a 76 K, para la arcilla caolinítica tratada térmicamente a 700°C (CTT-700). El volumen absorbido se expresa en condiciones estándares de presión y temperatura (STP).

El comportamiento de la isoterma de absorción para la muestra CTT-700 (figura 3.17), es típico de una isoterma tipo III, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC. La característica principal de este tipo de isoterma es la baja interacción entre el absorbato y el adsorbente. La parte inicial de esta isoterma entre $P/P_0=0.02$ y 0.6 , se atribuye a la zona de llenado de la monocapa de absorción y entre 0.6 y 0.9 se debe producir la formación de la multicapa; se puede observar en la grafica de la figura 3.17 la baja cantidad de nitrógeno absorbida por la muestra CTT-700 lo cual indica una baja superficie específica de la misma. En la grafica 3.18 se ilustra el resultado obtenido al linealizar los datos experimentales obtenidos del procedimiento de absorción de nitrógeno, utilizando el modelo BET (ecuación 2.2 y 2.3).

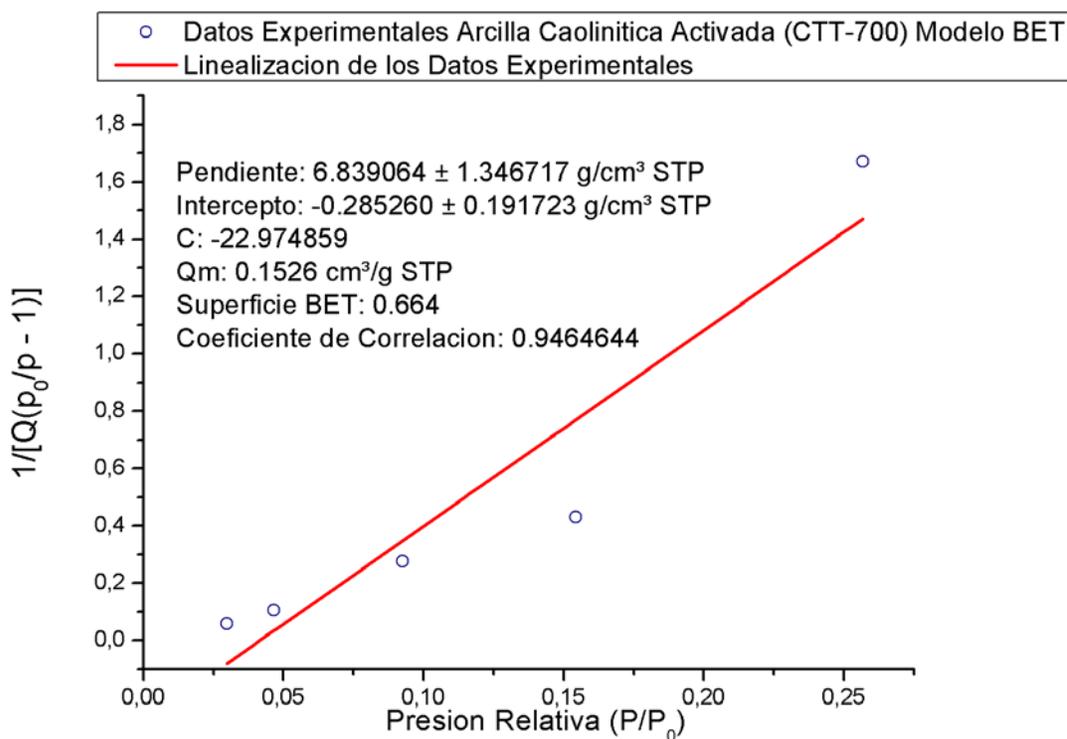


Figura 3.18. Linealización datos experimentales según el modelo BET para la muestra CTT-700.

De los resultados de linealización, aplicando el modelo BET, se obtuvo un valor de superficie específica de $0.664 \text{ m}^2/\text{g}$, valor muy pequeño y que estaría justificado por la disminución de porosidad en la muestra. Es importante destacar que la constante "C" (ecuación 2.2), relacionada con la en la entropía de adsorción tiene un valor negativo lo que indica que no se formó adecuadamente la multicapa

durante el proceso de adsorción. En la tabla 3.4 se indican los valores de otras características texturales del material, obtenidos mediante el proceso de adsorción de nitrógeno [18].

Tabla 3.4. *Propiedades texturales de la arcilla caolinítica tratada térmicamente CTT-700 (S_{BET} , superficie específica; V_{mP} , volumen de microporos; T_P , tamaño del poro; T_{mP} , tamaño medio de partícula y D_P , diámetro medio de poro).*

Muestra	S_{BET} (m ² /g)	V_{mP} (cm ³ /g)	T_P (nm)	T_{mp} (nm)	D_P (nm)
CTT-700	0.664	0.0150	90.683	9033.08	-----

Al comparar los resultados obtenidos para la muestra CTT (tabla 2.7) y CTT-700 (tabla 3.4), se puede observar que la superficie específica del material disminuyó significativamente por la acción del tratamiento térmico. Otro de los parámetros que se vio afectado por el tratamiento térmico fue el tamaño medio de partícula, el cual paso de 1163.38 nm, para la muestra CTT, a 9033.08 nm, para la muestra CTT-700, todo esto debido a los procesos de difusión de masa que se propiciaron con el calentamiento de la muestra, donde se favoreció la formación de partículas más grandes y la eliminación de porosidad en las mismas.

3.3. CONCLUSIONES PREVIAS.

Los resultados obtenidos de los análisis realizados en este capítulo permiten concluir lo siguiente:

- Los estudios de espectroscopia IR, complementados con los cálculos de área integra, permitieron realizar un seguimiento a las reacciones de deshidroxilación que ocurren en la arcilla caolinítica estudiada, analizando la evolución de las bandas entre 4000 a 3000 cm^{-1} . Los resultados obtenidos indican de manera clara que la temperatura de transición caolín-metacaolín se encuentra a los 700°C. Este dato fue ratificado por los estudios de difracción de rayos X realizados en donde, a partir de los 700°C, los picos asociados a la caolinita. Van desapareciendo. Además, los resultados de espectroscopia IR y área integrada fueron importantes para estudiar el comportamiento de los enlaces Al-O-Si, asociados a la banda ubicada a 532 cm^{-1} , observándose como estos enlaces disminuían al aumentar la temperatura de tratamiento térmico, modificando la coordinación octaédrica del aluminio a una coordinación pentaédrica o tetraédrica.
- Los resultados de Microscopia electrónica de Barrido, mostraron que los tratamientos térmicos, realizados a las muestras de interés, propiciaron un aumento en el tamaño de partícula debido a los procesos de sinterización que ocurren en el material y que, además, favorecen la eliminación de poros en la muestra. Estos resultados son verificados con los datos obtenidos del ensayo de absorción de nitrógeno indican un bajo valor de superficie específica por parte de la muestra CTT-700 (0.66 m^2/g), lo que no favorecería la utilización de este sólido como material de relleno en la fabricación de bandas de caucho.

3.4. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] L. Haller. "Thermally Modified Clay Minerals". Handbook of Clay Science. Elsevier Ltd. 2006, p: 289-303.
- [2] M. Valášková, M. Rieder, V. Matějka, P. Čapková, A. Slíva. "Exfoliation/delamination of Kaolinite by Low-temperature Washing of Kaolinite-urea Intercalates". Applied Clay Science. No 35, 2007, p: 108-118.
- [3] D. M. Anderson, A. T. Tice. "Low-temperature Phases of Interfacial Water in Clay-water System". Soil Science Society of American Proceeding. Vol 35, 1971, p: 47-54.
- [4] G. W. Brindley, D. L. Gibbon. "Kaolinite Layer Structure: Relaxation by Dehydroxylation". American Association for the Advancement of Science. Vol. 162, No. 3860, 1968, p: 1930-1934.
- [5] G. Brindley, J. Lamaitre. "Thermal, Oxidation and reduction reactions of clay minerals". Chemistry of Clay and Clay Minerals. No 6, 1987, p: 319-370.
- [6] L.Wang. "THE High-Tech Research Process of Industrial Solid Waste in China". International Workshop on Sustainable Development and Concrete Technology. 2001, p: 119-128.
- [7] J. Pera. "Metakaolin and Calcined Clays". Cement & Concrete Composites. No 23, 2001, p: 3-6.
- [8] United Sate Patent. W. H. Dunamay, "Method for Calcining Kaolin".Numero: 4,678,517. Julio 7 de 1987..
- [9] A. Gualtieri, M. Belloto. "Modelling the Structure of the Metastable Phases in the Reaction Sequence Kaolinite-Mullite by X-ray Scattering Experiments". Physics and Chemistry of Minerals. Vol 24, 1998, p: 442-452.
- [10] B. Ilić, A. Mitrović, L. Miličić. "Thermal Treatment of Kaolin Clay to Obtain Metakaolin". Institute for Testing of Materials. 2010, p: 1-14
- [11] M. C. Mayoral, M. T. Izquierdo, J. M. Andrés, B. Rubio. "Aluminosilicates Transformations in Combustion Followed by DSC". Thermochimica Acta. No 373, 2000, p: 173-180.
- [12] L. McCormick. "Metakaolin". Material Science of Concrete. 2007, p: 1-28.
- [13] Calcined Kaolin in Plastic Applications [en línea]: IMERYS Performance Minerals. <<http://www.imerys-perfmns.com/calcined-kaolin/eu/calcined-kaolin-plastic.htm>> [Consulta: 12 de Junio del 2010].

- [14] G. Mitra, S. Bhattacharjee. "X-ray Diffraction Studies on the Transformation of Kaolinite into Metakaolin". *The American Mineralogist*. Vol 54, 1969, p: 1409-1418.
- [15] R. L. Frost "Hydroxyl Deformation in Kaolins". *Clays and Clay Minerals*. Vol. 46.,No. 3, 1998, p: 280-289.
- [16] R. Prost, A. Dameme, E. Huard, J. Driard, J. P. Leydecker. "Infrared Study of Structural oh in Kaolinite, Dickite, Nacrite, and Poorly Crystalline Kaolinite at 5 to 600 °K". *Clays and Clay Minerals*. Vol. 37, No. 5,1989, p: 464-468.
- [17] K. Michaelian, I. Lapides, N. Lahav, S. Yariv, I. Brodsky. "Infrared Study of the Intercalation of Kaolinite by Caesium Bromide and Caesium Iodide". *Journal of Colloid and Interface Science*. No 204, 1998, p: 389-393.
- [18] L. Vrielink. "BET: a Practical Approach". *Catalytic Processes & Materials*. University of Twente. 2007.

CAPÍTULO 4
ACTIVACIÓN QUÍMICA DE LA ARCILLA
CAOLINÍTICA DE LA TETILLA-POPAYÁN.

4. EFECTO DEL TRATAMIENTO QUÍMICO SOBRE LAS ARCILLAS.

Para modificar químicamente una arcilla, frecuentemente, se emplea la activación en soluciones ácidas, procedimiento utilizado tanto para fines científicos como industriales. Los ácidos comúnmente empleados para este tipo de ataque químico son el HCl, H_2SO_4 y el HF; este último ácido presenta mejores propiedades para la eliminación de aluminio. Los resultados del ensayo de velocidad de liberación de aluminio muestran que, para características idénticas de concentración y tiempo de tratamiento el ácido sulfúrico es tres veces más efectivo que el ácido clorhídrico [1,2]. La función principal de estos ácidos es la de aumentar el valor de superficie específica de las arcillas, incrementar su porosidad y acidez superficial de las mismas [3]. Las arcillas modificadas químicamente son ampliamente utilizadas en procesos industriales debido a sus bajos costos de obtención. Ellas son utilizadas como fuente de sílice, en procesos catalíticos, como materiales absorbentes en la industria de los aceites y en la fabricación de electrodos [4-6].

El mecanismo que permite explicar el ataque químico de la arcilla considera que los protones del ácido que se utiliza en el proceso penetran en las capas de la arcilla atacando a los grupos hidroxilo (OH). Estos procesos de deshidroxilación ocasionan la liberación sucesiva de átomos de coordinación octaédrica (Al^{3+}). Estas reacciones pueden ser monitoreadas utilizando espectroscopia IR, poniendo especial atención a los cambios que se producen en las bandas asociadas a los grupos OH y/o a los cationes con coordinación octaédrica [7].

Los tratamientos químicos en medio ácido son más efectivos cuando estos se prolongan en el tiempo. Esta acción se ve reflejada en los cambios que se observan en el espectro, concretamente en la intensidad de las bandas asociadas a los cationes con coordinación octaédrica. Para el caso de los cationes con coordinación tetraédrica (Si^{4+}), el tratamiento químico prolongado se refleja en el cambio de posición y la forma de la banda asociada a los modos de estiramiento de enlace Si-O. Los tratamientos químicos que se prolongan por más de 12 h producen una alta descomposición estructural de la muestra, lo que se evidencia en el aumento de la intensidad que experimenta la banda a 1103 cm^{-1} , asociada a la sílice amorfa, y la aparición de una banda cercana a 800 cm^{-1} , también característica de la sílice amorfa. La banda a 530 cm^{-1} , que es la más susceptible a la presencia de Al^{3+} , disminuye su intensidad a medida que el ataque químico ocasiona una mayor descomposición de las capas del material. Por efecto del ataque químico, la banda a 530 cm^{-1} , forma un doblete con una banda a 468 cm^{-1} . En la figura 4.1 se muestran los espectros IR correspondientes a muestras de mormorillonita activadas químicamente, con ácido clorhídrico (HCl), durante diferentes tiempos [8,9].

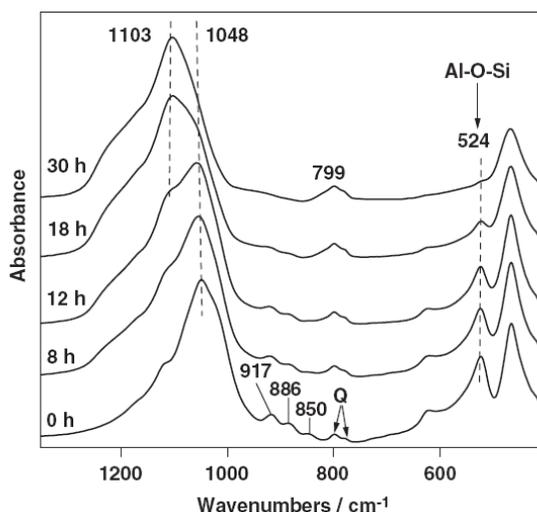


Figura 4.1. Espectros IR para una mormorillonita tratada químicamente con HCl 6M a 95°C por 0, 8, 12, 18 y 30 horas. Q representa el cuarzo [8].

La activación química con HCl es efectiva cuando se alcanza una destrucción completa de la morfología laminar de la arcilla caolinítica porque se elimina la presencia de cationes octaédricos (Al^{3+}) en la estructura y, lo más importante, se produce un aumento sustancial de la superficie específica de la materia prima. Las arcillas caoliníticas, en su estado natural, no se caracterizan por tener altos valores de área superficial. Los minerales que presentan los valores más elevados de superficie específica son la sepiolita y paligorskita [10, 11]. En muchos casos, el empleo de tiempos de activación química superiores a 6 h supone la disminución del área superficial de los minerales activados, acompañada de una reducción en la microporosidad de las mismas. Esta disminución del área superficial puede ser ocasionada por el colapso de los microporos que se forman al principio del tratamiento, situación que se puede justificar considerando la mayor disolución del Al_2O_3 , ocasionando una mayor modificación de las capas silíceas, y el desarrollo de reacciones de condensación entre las especies que forman las partículas de SiO_2 [12]. Cuando los caolines son activados térmicamente para obtener metacaolín la activación química se favorece reduciendo los valores de ciertos parámetros, como el tiempo de activación y la concentración de los ácidos; cuanto mayor sea la temperatura de transformación caolín-metacaolín mayor sería la eliminación de los cationes de coordinación octaédrica, generando una baja reactividad del material lo que se manifiesta en los bajos valores de área superficial obtenidos [8].

4.1. ESTUDIO DE LA ACTIVACIÓN QUÍMICA DE LA ARCILLA CAOLINÍTICA DE LA TETILLA-POPAYÁN.

Las muestras utilizadas para realizar el proceso de activación química de las arcillas se definieron con base en los resultados obtenidos del proceso de activación térmica realizadas a las muestras (capítulo 3), para ellos se tomaron las muestras de arcilla caolinítica natural (CTT) y tratadas térmicamente a 500°C, 700°C y 850°C, esto permitió determinar los cambios que sufre la arcilla antes y después de someterla a la acción de los tratamientos termicos, más aun cuando sufre la transición caolín-metacaolín, y al tratarla posteriormente en medio ácido.

Las muestras sólidas definidas se sometieron a un proceso de activación química en medio ácido, utilizando disoluciones de HCl, en condiciones de reflujo, durante 6 horas. Para ello se tomaros 5 gramos del solido correspondiente y se pusieron en contacto con 30 mL de la disolución ácida, bajo agitación constante y a una temperatura de 85°C (figura 4.2 (a)). Los sólidos obtenidos de la activación acida fueron lavados con agua, para eliminar los grupos cloruro, y posteriormente secados en una estufa a 70°C durante 8 horas (figura 4.2 (b)).



(a)



(b)

Figura 4.2. Material utilizado en el proceso de activación química de la arcilla: (a) caolinítica: sistema de reflujo y (b) horno para secado de muestras.

Inicialmente se realizaron los estudios de la activación química con HCl a una concentración de 3M, de una arcilla caolinítica natural. En la figura 4.3 se muestran los resultados de microscopia electrónica de barrido y análisis de EDS realizado a la muestra CTT-3M. En la fotografía 4.3 (a) se pueden observar partículas irregulares, en lugar de las laminas típicas de los aluminosilicatos (figura 2.19), después de realizar la activación química en medio ácido. Estas partículas presenta un tamaño entre 2 y 5 μm y coexisten con laminas de caolín que aún existen después de la activación. Los resultados del análisis de EDS, figura 4.3

(a) y tabla 4.1, muestran altos contenidos de sílice en la muestra y una pequeña disminución en el contenido de alúmina si se compara con los valores para la muestra CTT (figura 2.20 y tabla 2.6). Para obtener unos mejores resultados con la activación química, se decidió aumentar la concentración de la disolución de HCl a 6M, que fue la que finalmente se utilizó.

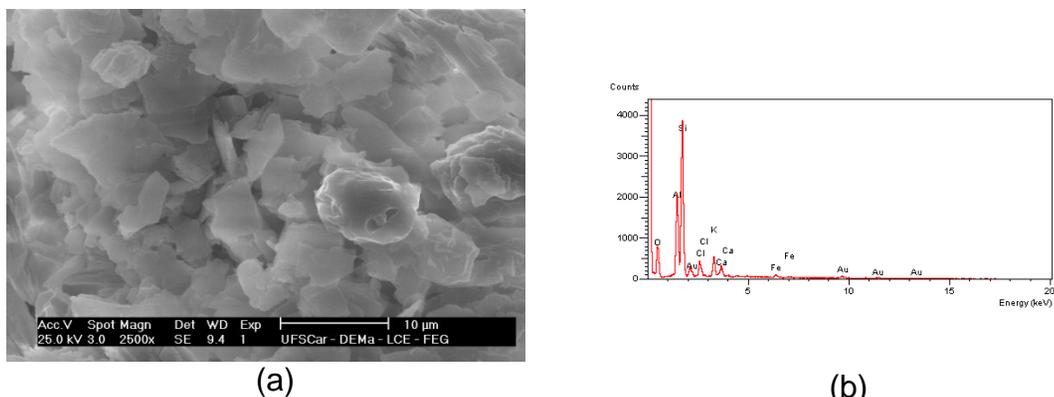


Figura 4.3. Características de la muestra de arcilla caolinítica activada químicamente al someterla a la acción de una solución de HCl 3M (CTT-3M): (a) microestructura de la muestra obtenida con MEB (2500X) y (b) espectro del análisis EDS

Tabla 4.1. Resultados de EDS obtenidos para la muestra de arcilla caolinítica tratada a químicamente con 3M de HCl durante 6 horas (CTT-3M).

Muestra	Concentración atómica (%)					O/Si	O/Al
	Oxigeno	Silicio	Aluminio	Potasio	Calcio		
CTT-3M	50,10	33,16	9,38	2,90	1,10	1,53	2,06

4.1.1. Uso de la Espectroscopia IR para Estudiar la Activación Química de la Arcilla Caolinítica de la Tetilla-Popayán.

En la figura 4.4 se muestran los espectros IR tanto de la arcilla caolinítica natural (CTT) y como de los sólidos activados químicamente en medio ácido HCl 6M (CTT-6M, CTT-500-6M, CTT-700-6M y CTT-850-6M). Los resultados obtenidos utilizando esta técnica muestran como el tratamiento químico realizado elimina la banda asociada al modo vibracional del enlace Al-OH-Al (535 cm^{-1}). Además se producen algunos cambios en las bandas asociadas a los grupos funcionales OH estructurales en las muestras tratadas a temperaturas por encima de los 500°C .

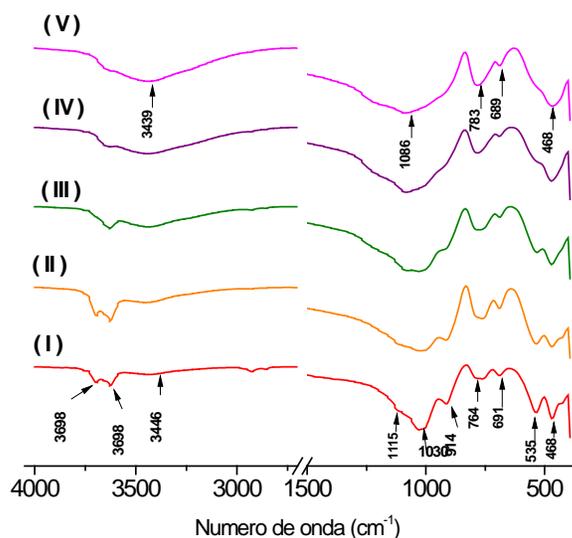


Figura 4.4. Espectros IR correspondiente a las muestra de arcilla caolinítica tratadas químicamente con HCl 6M: (I) arcilla caolinítica natural (CTT), y (II) atacada químicamente (CTT-6M), así como las tratadas térmicamente a: (III) 500°C (CTT-500-), (IV) 700°C (CTT-700-6M) y (V) 850°C (CTT-850-6M).

Para analizar más detalladamente los cambios que ocurren en las muestras por la acción del ataque químico, de manera similar a lo indicado en los capítulos 2 y 3 de este documento se realizó un proceso de deconvolución dividiendo el espectro correspondiente a los sólidos activados químicamente en tres regiones. En la figura 4.5 se indican los resultados de deconvolución de la región entre 4000 y 3000 cm^{-1} para las diferentes muestras. Estos resultados indican que la activación química no afecta tanto a esta región del espectro. Es de resaltar la banda a $\sim 3643 \text{ cm}^{-1}$, asociada a los grupos OH estructurales, que para las muestras tratadas a 700°C y 850°C, analizadas en el capítulo 3, desaparecían por completo, para el caso de la activación química son muy evidentes en los correspondientes espectros.

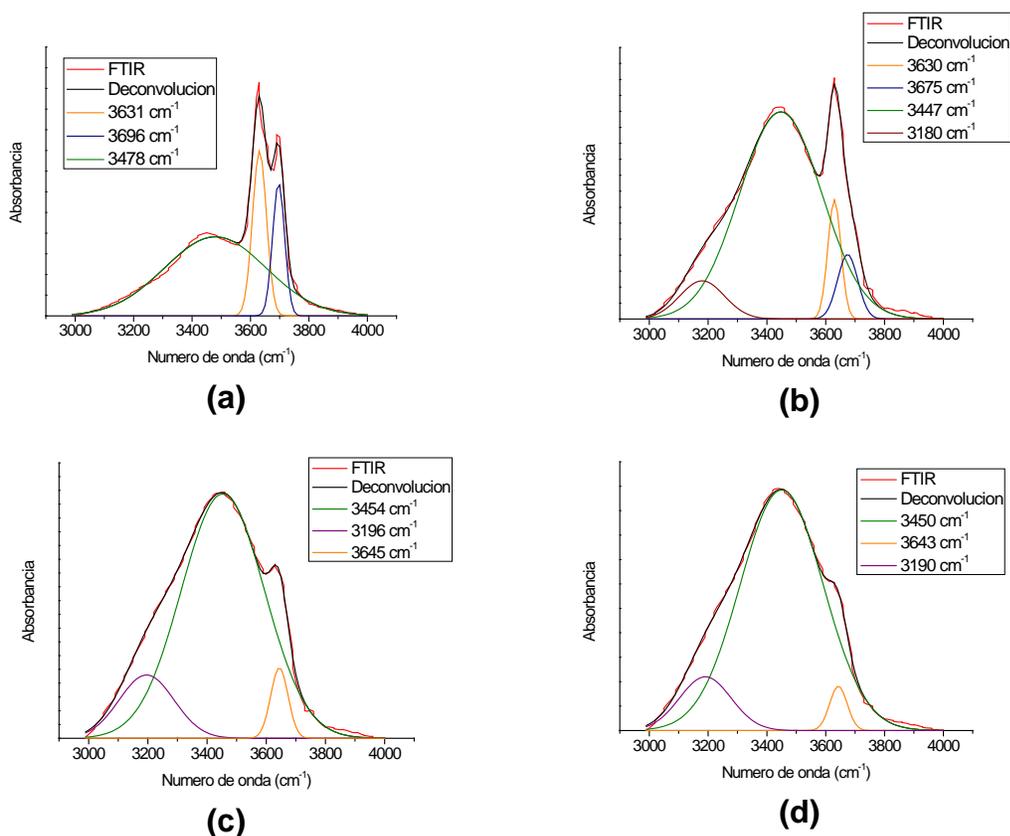


Figura 4.5. Deconvolución de las bandas ubicadas entre 3000 y 4000 cm^{-1} para los espectros IR correspondientes a las muestras tratadas térmica y químicamente: (a) CTT-6M, (b) CTT-500-6M, (c) CTT-700-6M y (d) CTT-850-6M.

Para determinar el comportamiento de los grupos funcionales más representativos de esta región en la figura 4.6 se muestran los resultados de las áreas integradas de sus correspondientes bandas para la muestra de interés. Como se observa en las figuras 4.6 (a) y 4.6 (b), las áreas integradas de las bandas asociadas a los grupos O-H estructurales disminuyen de manera similar a lo que sucede con el tratamiento térmico. Como allí se indicó este comportamiento se puede justificar considerando el desarrollo de las reacciones de deshidroxilación en la muestra. Un comportamiento diferente presentan los grupos O-H superficiales asociados a las bandas a los que corresponden los resultados indicados en las figuras 4.6 (c) y 4.6 (d); estos se fortalecieron con el aumento de la temperatura.

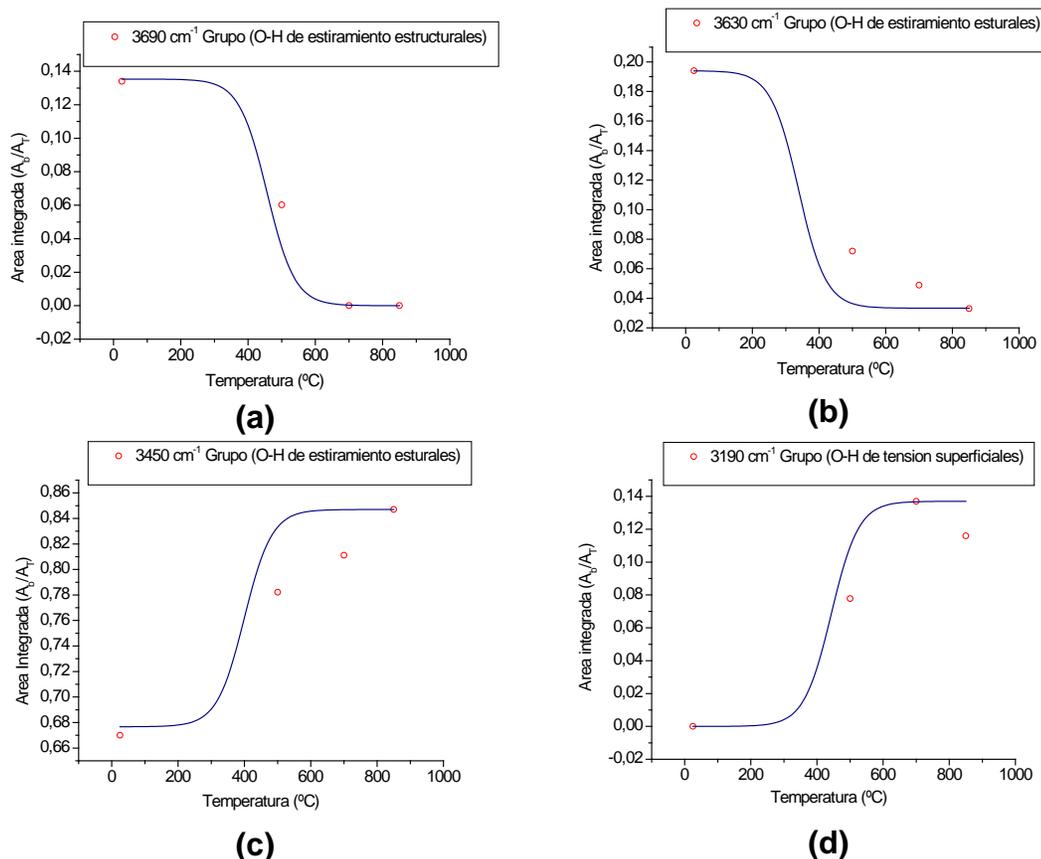


Figura 4.6. Evolución de las áreas integradas, A_b/A_T , correspondiente a las bandas a: (a) 3690 cm^{-1} , (b) 3630 cm^{-1} , (c) 3450 cm^{-1} y (d) 3190 cm^{-1} , de las muestras de interés.

En la figura 4.7 se muestran los resultados de deconvolución para la región entre 1300 y 830 cm^{-1} de los espectros IR de las muestras de interés. Las bandas ubicadas a 1187 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} y 1010 cm^{-1} se pueden asociar a los modos vibracionales de estiramiento del enlace Si-O [6]. La banda ubicada a 910 cm^{-1} puede corresponder al modo vibracional de deformación del enlace Al-OH-Al [7]. Es una región bastante inestable y no se puede definir un comportamiento característico propio de esta banda debida, posiblemente, a los cambios que se producen en los enlaces Si-O por el tratamiento térmico al que se sometieron las muestras. El ataque químico en medio ácido no afecta apreciablemente estos modos vibracionales, solo existe un pequeño cambio en la banda ubicada a 910 cm^{-1} que se asocia a los enlaces Al-OH-Al.

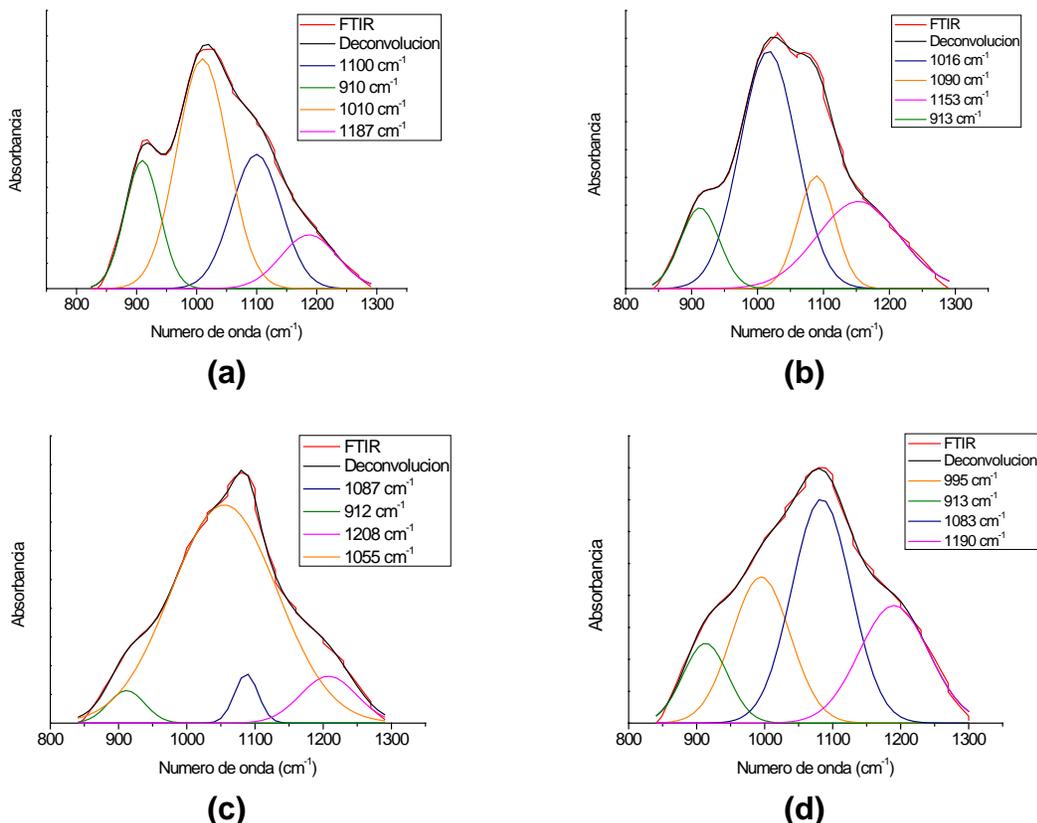


Figura 4.7. Deconvolución de las bandas ubicadas entre 830 y 1300 cm^{-1} de los espectros IR correspondientes a muestras tratadas térmicamente y químicamente: (a) CTT-6M, (b) CTT-500-6M, (c) CTT-700-6M y (d) CTT-850-6M.

En la figura 4.8 se indican los resultados de área integrada para el modo de vibración Al-OH-Al, 910 cm^{-1} para las diferentes muestras tratadas. Se puede observar que existen diferencias en el comportamiento de la curva de área integrada correspondiente a esta banda si la muestra es tratada químicamente o solo se realiza tratamiento térmico (figura 3.11). Para este último caso la tendencia de la banda es a desaparecer, mientras que cuando se trata térmicamente, figura 4.8, se observa como el valor del área integrada inicialmente disminuye por encima de 700°C , temperatura de transición caolín-metacaolín, el área integrada nuevamente aumenta.

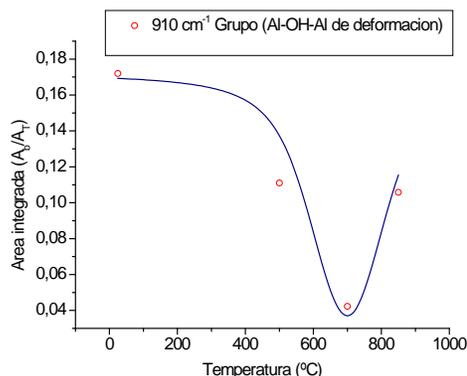
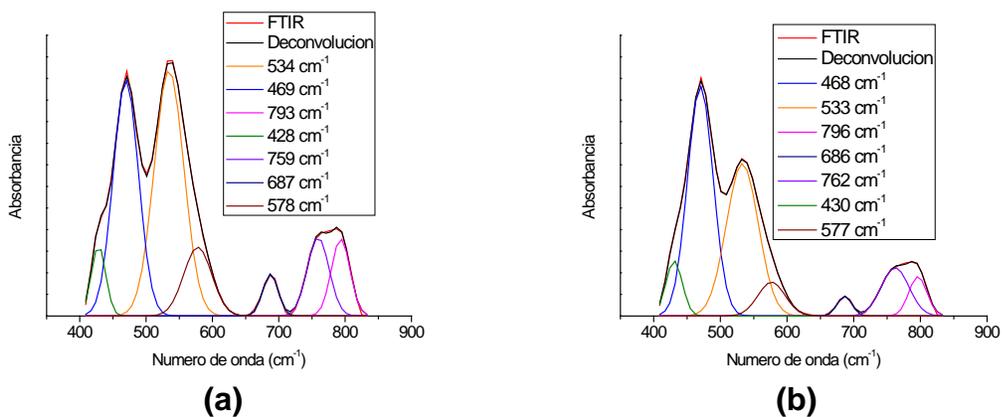


Figura 4.8. Evolución de las áreas integradas, A_b/A_T , correspondiente a la bandas a 910 cm^{-1} .

En la figura 4.9 se muestran los resultados de deconvolución correspondiente a la región entre 830 y 400 cm^{-1} . A diferencia de lo que le ocurre a la banda a 532 cm^{-1} en el análisis de deconvolución de los espectros de muestras sometidas a tratamientos térmicos (figura 3.12), para el caso de esta misma banda en la activación química se aprecia como esta disminuye hasta desaparecer por completo. Se puede resaltar, también, el comportamiento de la banda a 578 cm^{-1} la cual aumento su “intensidad relativa” y se desplazó hacia números de onda menores a medida que se incrementaba la temperatura.



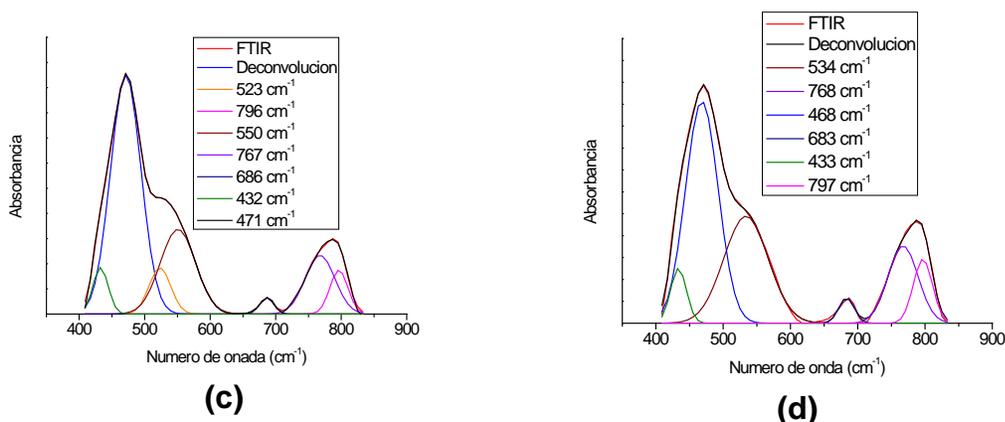


Figura 4.9. Deconvolución de las bandas ubicadas entre 830 y 400 cm^{-1} para los espectros IR correspondientes a las muestras tratadas térmica y químicamente: (a) CTT-6M, (b) CTT-500-6M, (c) CTT-700-6M y (d) CTT-850-6M.

En la figura 4.10 se muestran los resultados de área integrada correspondientes a las bandas más representativas de la región analizada (830 a 400 cm^{-1}). Los resultados de área integrada de la figura 4.10 (a) indican que al igual que para el caso del tratamiento térmico, se incrementaron los valores relacionados con los enlaces Si-O; comparando las figuras 3.13 (a) y 4.9 (a) no se observan cambios apreciables. Algo similar ocurre con la banda a 470 cm^{-1} . Los cambios más significativos, propiciados por el tratamiento químico en medio ácido, se observan en los valores de área integrada de la banda a 532 cm^{-1} y que se asocia al enlace Al-O-Si (figura 4.10 (b)). Se aprecia que la “intensidad relativa”, área integrada, de esta banda prácticamente desaparece. Esto indica que el número de cationes Al^{3+} en la capa octaédrica disminuyó y que el tratamiento térmico modificó los entornos octaédricos del aluminio a entornos penta y tetraédricos. Esta nueva disposición de la estructura cristalina de la arcilla caolinítica favoreció la activación de la misma, en medio ácido, y la eliminación de gran cantidad de aluminios de coordinación octaédrica presentes en la estructura [13,14].

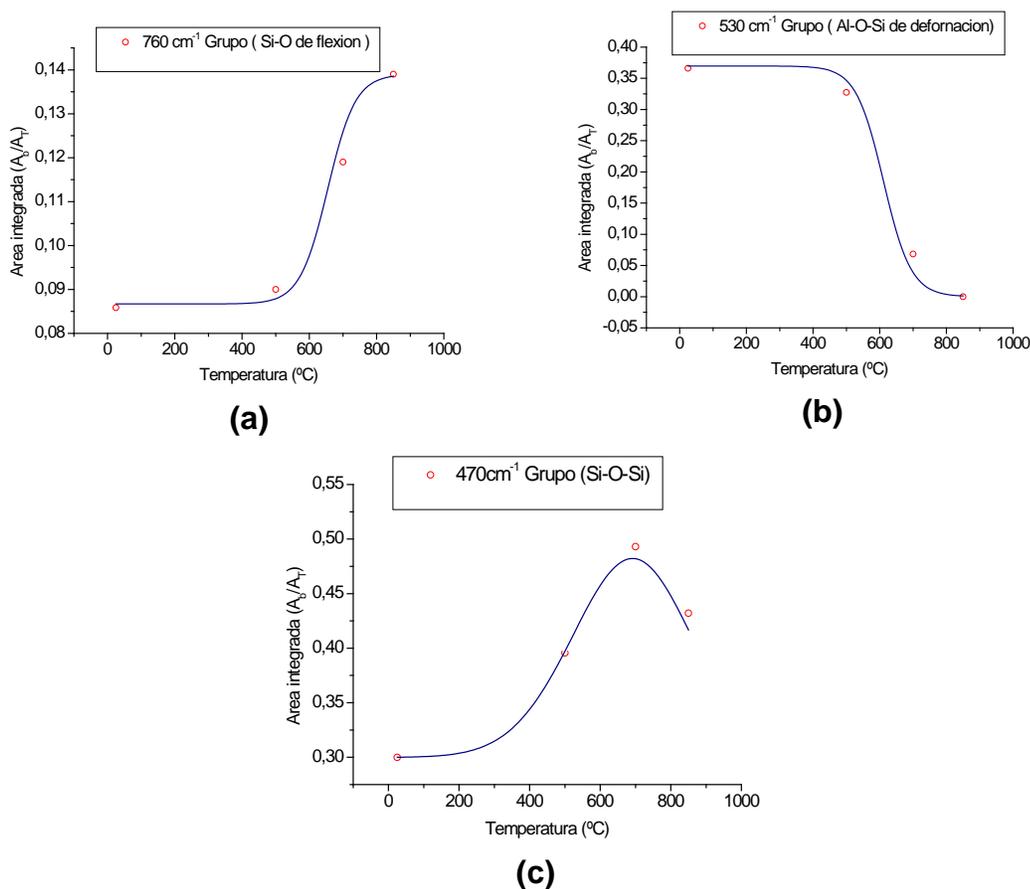


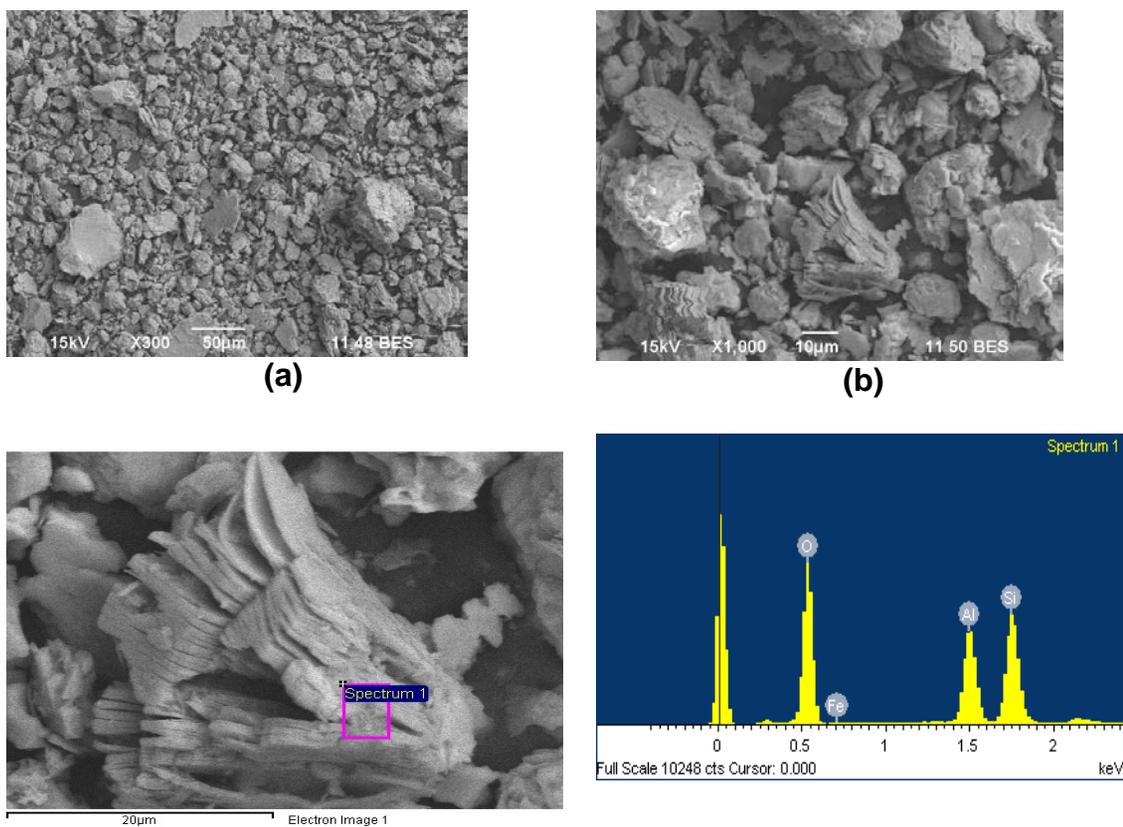
Figura 4.10. Evolución de las áreas integradas, A_i/A_T , correspondiente a las bandas a: (a) 756 cm⁻¹, (b) 532 cm⁻¹ y (c) 471 cm⁻¹, presentes en los espectros IR de las muestras de interés.

4.1.2. Modificación de la Morfológica de la Arcilla Caolinítica de la Tetilla-Popayán por la Activación Química.

Para conocer los cambios morfológicos y composicionales de las muestras sometidas a la activación química con ácido clorhídrico (HCl), se utilizó el Microscopio Electrónico de (MEB-JSM6490LV) de la Universidad del Valle.

En la figura 4.11 se muestran los resultados MEB para la muestra de arcilla caolinítica natural tratada con HCl 6M durante seis horas (CTT-6M). En las figuras 4.11 (a) y 4.11 (b) se observa que existe una distribución de partículas más uniformes que para el caso de la arcilla caolinítica natural (figura 2.19) y las arcillas tratadas térmicamente (figuras 3.14 a 3.16). Se observa en las fotografías

que el tamaño de partícula oscila entre 8 y 10 μm , a pesar de que existen algunas partículas grandes, de 50 μm , pero que no se encuentran en gran cantidad en la muestra. Por otro lado, se observa como el proceso de activación química propició el inicio de la pérdida de la estructura laminar característica de esta arcilla caolinítica (figura 2.19). En la figura 4.11 (c) y la tabla 4.2 se indican los resultados obtenidos del análisis de elementos utilizando la microsonda EDS. Estos muestran como el ataque químico modifica, ligeramente el contenido de alúmina y elimina algunas de las impurezas presentes en la muestra, si se comparan estos datos con los resultados obtenidos para la misma muestra en el capítulo 2 (tabla 2.3).



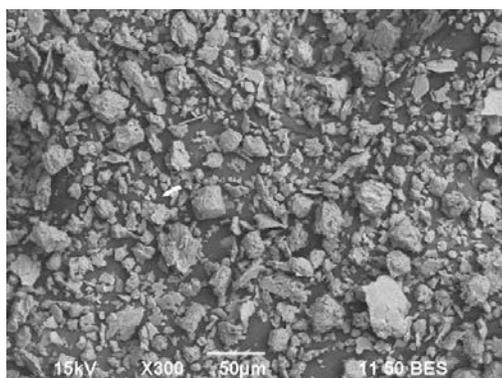
(c)

Figura 4.11. Resultados de microscopia electrónica de barrido para la muestra CTT-6M a magnificaciones de: (a) 300X, (b) 1000X y (c) 3000X, esta ultima con los resultados de espectroscopia EDS.

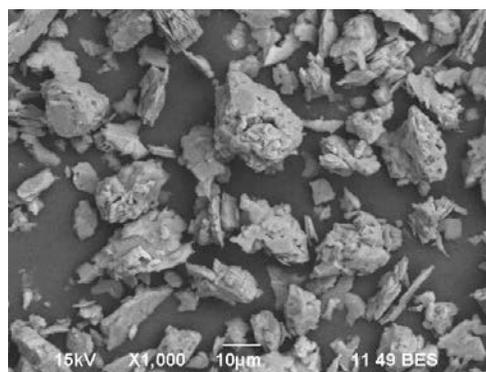
Tabal 4.2. Resultados de EDS obtenidos para la muestra de Arcilla caolinítica natural tratada químicamente con una disolución 6M de HCl (CTT-6M).

Muestra	Concentración atómica (%)				O/Si	O/Al
	Oxigeno	Silicio	Aluminio	Hierro		
CTT-6M	58,55	24,32	16,31	0.83	2,40	3,59

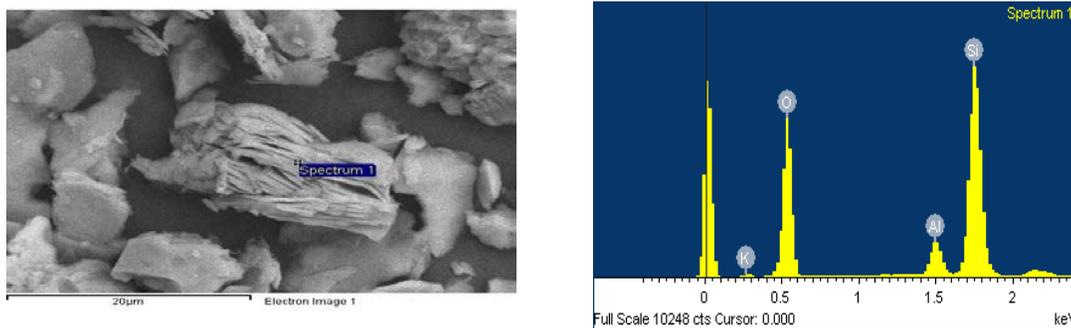
En la figura 4.12 se muestran las fotografías de obtenidas con MEB para la muestra de arcilla caolinítica tratada térmicamente a 500°C y sometida, posteriormente, al reflujo mencionado al inicio de este capítulo (HCl-6M). En las fotografías de las figura 4.12 (a) y 4.12 (b) se observa que el tamaño de las partículas es inferior a las 10µm y no se presentan grandes partículas. Comparando estos resultados con los obtenidos para la muestra tratada térmicamente a 500°C (figura 3.14), se observan cambios apreciables tanto en el tamaño de partícula como en la morfología de las mismas. Por otro lado, para muestra CTT-500-6M se observa como el proceso de deslaminación, ocasionado por el ataque químico, es mucho más evidente que para el caso de la muestra CTT-6M (figura 4.11). Otra de las diferencias importantes se muestra en la figura 4.12 (c) y en la tabla 4.3, relacionada con la disminución muy en el contenido de aluminio en el sólido. Los resultados de la tabla 4.2 indican la presencia de cloro en la muestra, condición que se puede justificar considerando que los lavados realizados no fueron lo suficientemente efectivos para eliminar los iones de cloro provenientes del HCl empleado durante el proceso de activación.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.12. Resultados de microscopía electrónica de barrido para la muestra CTT-500-6M para diferentes magnificaciones: (a) 300X, (b) 1000X y (c) 3000X; esta ultima acompañada de los resultados de espectroscopia EDS.

Tabal 4.3. Resultados de EDS obtenidos para la muestra de Arcilla caolinítica tratada inicialmente a 500°C y luego químicamente con una solución 6M de HCl durante 6 horas (CTT-500-6M).

Muestra	Concentración atómica (%)					O/Si	O/Al
	Oxigeno	Silicio	Aluminio	Potasio	Cloro		
CTT-500-6M	56,48	37,36	5,07	0,70	0,38	1,53	11,14

En la figura 4.13 se muestran las fotografías obtenidas con MEB, de la muestra tratada inicialmente a 700°C y luego sometida a de reflujo en una solución 6M de HCl durante 6 horas (CTT-700-6M). En las figuras 4.13 (a) y 4.13 (b) se puede observar una distribución de tamaño de partícula bastante uniforme con tamaños de partículas superiores a las 15µm. En este caso se aprecia que , a pesar de que los ataques químicos en medio ácido tienen como objetivo producir deslaminación de las partículas y la disminución de su tamaño, se propicio la formación de grandes aglomerados debido a los procesos de difusión de masa que ocurren por el tratamiento térmico a 700°C a que se sometió el solido. Esto permitió que la activación química fuera más efectiva. En la figura 4.13 (c), y en la tabla4.4 se indican los resultados obtenidos al realizar el análisis con microsonda EDS. De ellos se puede concluir que se presenta un aumento del contenido de sílice y la pérdida de alúmina por parte de la muestra. También se puede apreciar que el sólido contiene un poco de cloro proveniente del HCl utilizado para el ataque químico. Esto indica que el número de lavados realizados a la muestra no fueron suficientes. Esta muestra (CTT-700-6M) fue empleada en las bandas de caucho

que se fabricaron en la empresa ICOBANDAS. Se tomo esta decisión porque esta fue la menor temperatura a la que se obtuvo la transición caolín-metacaolín.

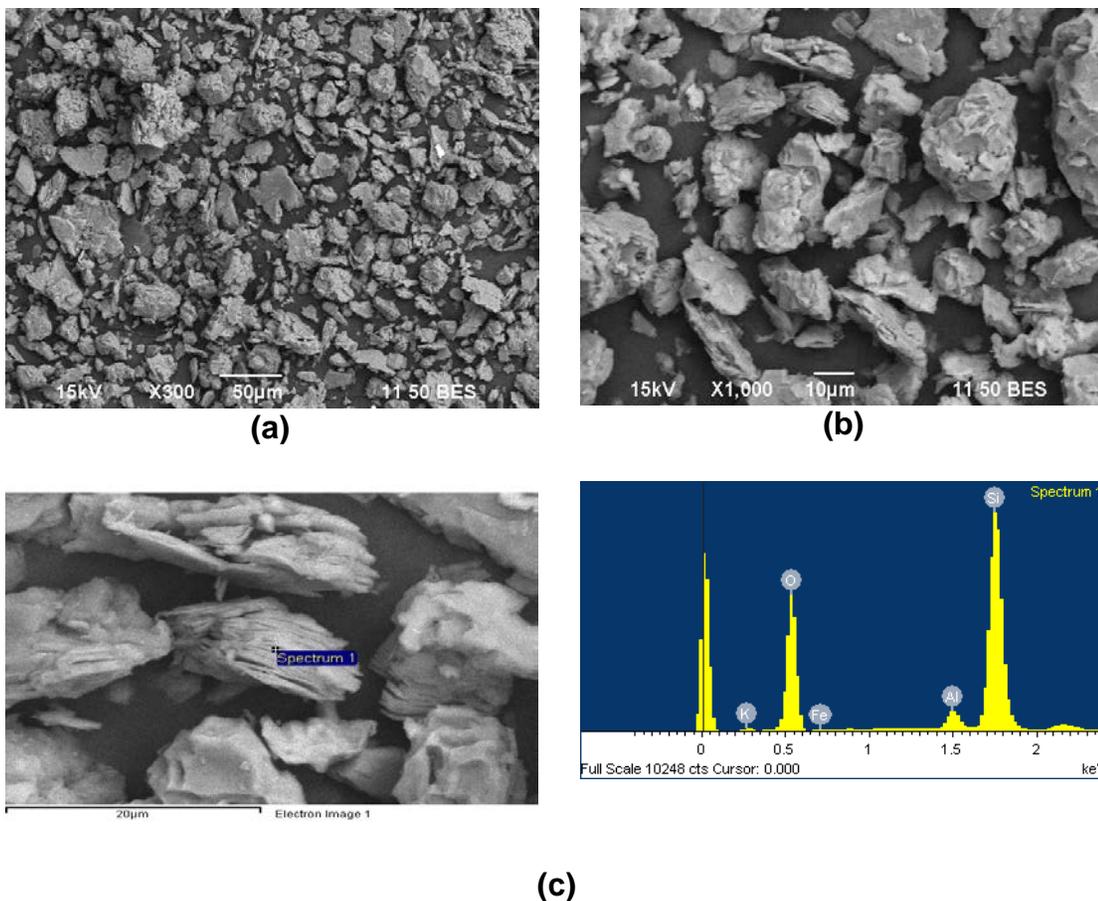


Figura 4.13. Resultados de microscopia electrónica de barrido para la muestra CTT-700-6M para diferentes magnificaciones: (a) 300X, (b) 1000X y (c) 3000X; esta ultima acompañada de los resultados de espectroscopia EDS.

Tabal 4.4. Resultados de EDS obtenidos para la muestra de Arcilla caolinítica tratada a 700°C y luego químicamente con una solución 6M de HCl durante 6 horas (CTT-700-6M).

Muestra	Concentración atómica (%)					O/Si	O/Al
	Oxigeno	Silicio	Aluminio	Potasio	Cloro		
CTT-700-6M	54.28	39.86	2.81	1.03	1.43	1,53	2,06

Para completar el estudio del efecto de la activación química de la arcilla con HCl 6M, en la figura 4.14 se indican los resultados de microscopía electrónica de barrido obtenidos para la muestra tratada térmicamente a 850°C y luego atacada químicamente con una solución de HCl 6M. En las figuras 4.14 (a) y 4.14 (b) se puede observar que existen partículas con tamaños no superiores a 20µm. Este aumento en el tamaño de partícula se puede justificar considerando que al incrementar la temperatura se favoreció el proceso de sinterización de las partículas y se propicio un mayor tamaño de partícula como se aprecia en los resultados mostrados en el capítulo 3 para la muestra CTT-850. También se observa la reducción en el número de partículas que presenta forma laminar. Los resultados de espectroscopia obtenidos para esta muestra, utilizando la microsonda EDS (figura 4.14 (c) y tabla 4.5), indican que al aumentar la temperatura de tratamiento del sólido, este se torna más reactivo debido al cambiando del entorno octaédrico del aluminio que permite una mayor eliminación de la sílice de la muestra, aunque no se elimina por completo y adicionalmente se evidencia la presencia de algunas impurezas de el potasio en la muestra.

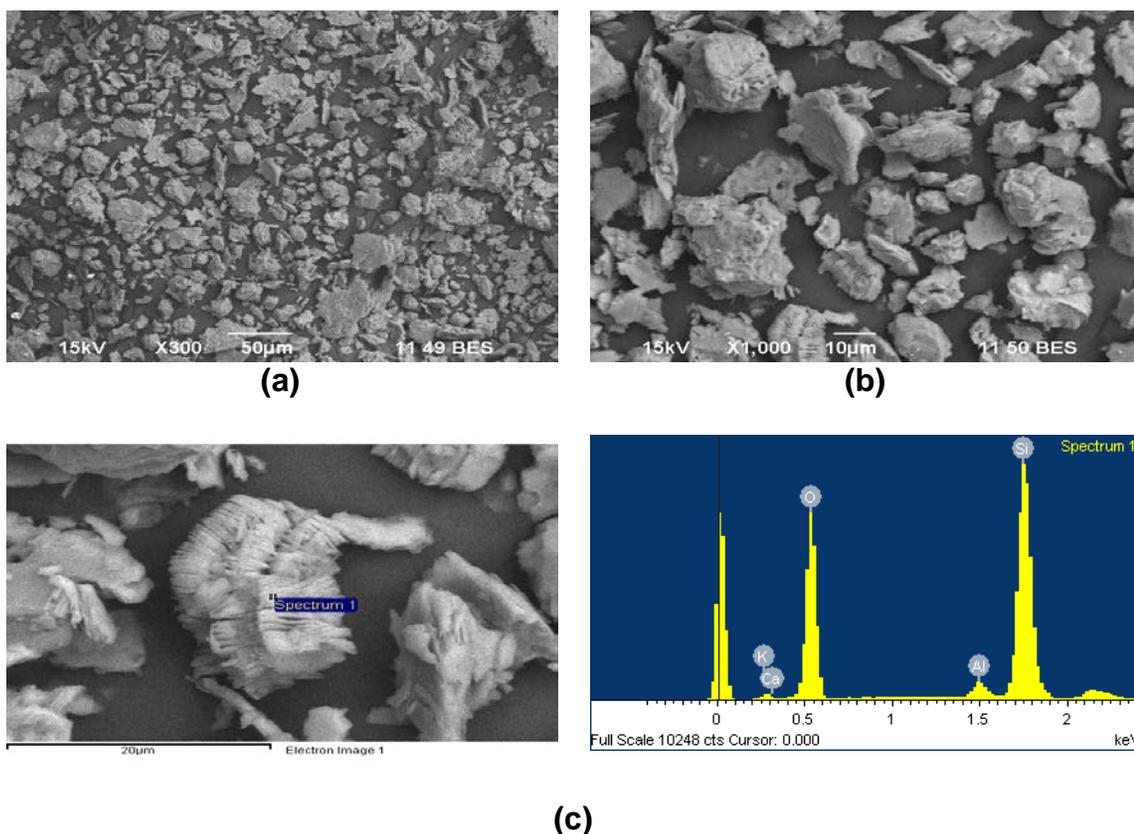


Figura 4.14. Microscopía electrónica de barrido para la muestra CTT-850-6M a: (a) 300X, (b) 1000X y (c) 3000X; esta ultima acompañada de los resultados de espectroscopia EDS.

Tabal 4.5. Resultados de EDS obtenidos para la muestra de Arcilla caolinítica tratada a 850°C y luego químicamente con una solución 6M de HCl durante 6 horas (CTT-850-6M).

Muestra	Concentración atómica (%)					O/Si	O/Al
	Oxigeno	Silicio	Aluminio	Potasio	Cloro		
CTT-700-6M	59,22	36,86	1,88	0,58	1,11	1,53	2,06

4.1.3. Superficie Específica.

Un análisis de superficie específica, empleando el método de absorción de nitrógeno y el equipo ASAP 2010 de la universidad de Antioquia, se le realizo a la muestra CTT-700-6M. Se escogió esta muestra debido a que fue ella la que presenta la transición caolín-metacaolín a menor temperatura; esta muestra fue utilizada como material de relleno en el proceso de fabricación de bandas de caucho (capitulo 5). En la figura 4.15 se observa la curva de absorción de nitrógeno para la muestra CTT-700-6M, curva que fue obtenida utilizando las mismas condiciones empleadas para tomar los datos de las otras muestras analizadas.

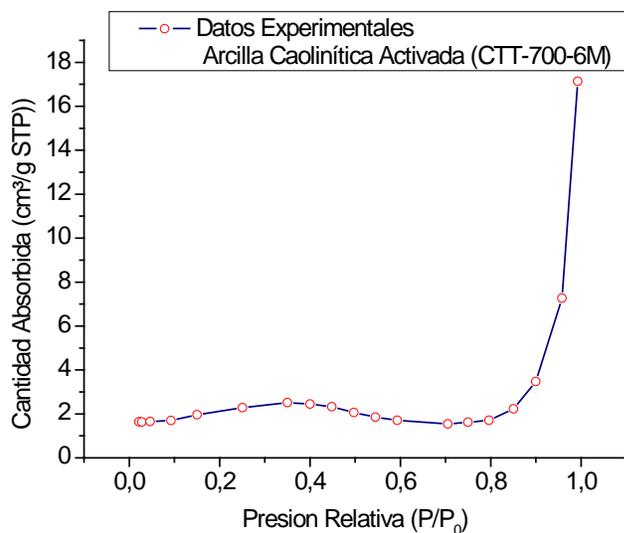


Figura 4.15. Isoterma de absorción de N₂ a 76K, correspondiente a la arcilla caolinítica tratada térmicamente a 700°C y activada con una solución de HCl 6M (CTT-700-6M). El volumen absorbido se expresa en condiciones estándares de presión y temperatura.

El comportamiento de la isoterma de absorción para la muestra CTT-700-6M, al igual que en las muestras CTT y CTT-700, corresponde a una isoterma tipo III de acuerdo a la clasificación de la IUPAC. A diferencia de las muestras del capítulo 2 (CTT), y 3 (CTT-700), esta muestra presentó una variación significativa en la cantidad de gas absorbido que alcanzó aproximadamente los 18 ($\text{cm}^3/\text{g STP}$). El incremento en este valor está asociado, fundamentalmente, a la formación de una mono capa de mayor superficie sobre el material (CTT-700-6M).

Para obtener el valor de la superficie específica de la muestra CTT-700-6M se utilizó el modelo BET. En la figura 4.16 se muestra el resultado de la linealización de los datos obtenidos a partir del proceso de absorción de nitrógeno.

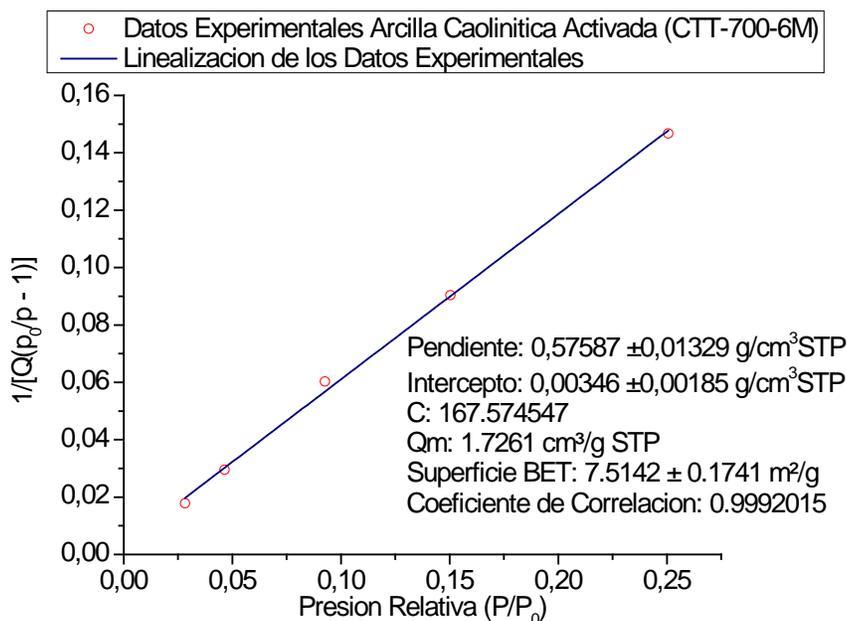


Figura 4.16. Linealización de los datos experimentales obtenidos utilizando el modelo BET para la muestra CTT-700-6M.

Con base en los datos derivados del proceso matemático de linealización de los resultados obtenidos del modelo BET, se obtuvo un valor de superficie, específica para la muestra CTT-700-6M, de aproximadamente $7.51 \text{ m}^2/\text{g}$. Este valor que es muy bajo si se compara con valores obtenidos utilizando el proceso de activación química en ácidos inorgánicos para otras muestras de arcillas caolínica [15]. Es de resaltar que el ataque químico realizado a la muestra CTT-700, incrementó su área superficial específica de 0.66 a $7.51 \text{ m}^2/\text{g}$; el valor de área superficial específica para la muestra CTT-700-6M, fue mayor a la de la arcilla

caolinítica natural (figura 2.22). El valor del coeficiente de correlación “C”, que es muy cercano a uno, indica una correlación positiva o directa entre las dos variables que se analizan. En la tabla 4.6 se indican los valores de los parámetros más importantes de las propiedades texturales, para la muestra CTT-700-6M, obtenidos utilizando la técnica de absorción de nitrógeno.

Tabla 4.6. *Propiedades texturales de la arcilla caolinítica tratada térmicamente CTT-700-6M (S_{BET} , superficie específica; V_{mP} , volumen de microporos; T_P , tamaño del poro; T_{mP} , tamaño medio de partícula y D_P , diámetro medio del poro).*

Muestra	S_{BET} (m ² /g)	V_{mP} (cm ³ /g)	T_P (nm)	T_{mP} (nm)	D_p (nm)
CTT-700-6M	7,51	0,026	14,11	798,48	1,7 a 14,0

Los resultados de la tabla 4.6 ponen en evidencia el efecto del tratamiento químico, con HCl sobre las propiedades texturales de la muestra adicionalmente al incremento en el área superficial específica, se observan cambios significativos en los valores del volumen de los microporos, estos aumentaron con respecto a los valores para las muestras CTT y CTT-700. Otra de las modificaciones importantes que se observan es el del tamaño medio de partícula, el cual disminuyó significativamente para la muestra CTT-700-6M; este resultado es consecuencia del ataque químico. Adicionalmente se puede apreciar un incremento en el diámetro del poro (tabla 4.6) medio en comparación con las muestras anteriormente analizadas (tablas 2.7 y 3.4).

4.2. CONCLUSIONES PREVIAS.

Los resultados obtenidos de los análisis realizados en este capítulo permiten concluir lo siguiente:

- La espectroscopia IR, concretamente los resultados de área integrada, muestra como el tratamiento térmico realizado a las muestras atacados previamente con una solución HCl 6M, las hace mas susceptibles a la eliminación de los cationes de aluminio. Esto se manifiesta con la disminución y posterior desaparición de la banda a 532 cm^{-1} , lo que indica que estos sólidos están compuestos mayoritariamente de sílice. El caolín natural atacado químicamente (CTT-6M) no presentó diferencias apreciables con el caolín natural (CTT); la banda asociada a los enlaces Al-O-Si (532 cm^{-1}), fue muy similar para los dos lo que indica que es difícil que el ácido clorhídrico ataque los cationes octaédricos, condición de coordinación para el aluminio en el caolín natural.
- El ataque químico generó procesos de deslaminación en los sólidos, acompañados con una disminución en el tamaño de partícula y un aumento de la porosidad de los mismos. Los resultados de absorción de nitrógeno para la muestra CTT-700-6M mostraron que, a pesar de que el ataque químico no fue tan efectivo, su superficie específica aumento a $7.45\text{ m}^2/\text{g}$, casi 10 veces más la superficie de caolín CTT-700. Este aumento de superficie específica estuvo acompañado de la disminución del tamaño de partícula, condiciones que son importante si se quiere utilizar los caolines activados materiales semireforzantes en los procesos de fabricación de mezclas de caucho.

4.3. Bibliografía.

- [1] P. Komadel. "Chemically Modified Smectites". *Clay Minerals*. Vol 38, No 1, 2003, p: 127–138.
- [2] D. Hradil, J. Hostomský , J. Soukupová. . "Aluminium release rates from acidified clay structures: comparative kinetic study". *Geologica Carphica*. Vol53, No 2, 2002, p: 117–121.
- [3] J. Ahenach. P. Cool, E. Vansant. "Acid/base treatment of Al-PILC in KCl solution". *Microporous and Mesoporous Materials*. Vol 25,1998, p: 185–192.
- [4] P. Falaras, I. Kovanis, F. Lezou, G. Seiragakis. "Cottonseed oil bleaching by acidactivated montmorillonite". *Clays and Clay Minerals*. Vol 34, No 2, 1999, p: 221–232.
- [5] R. Mokaya, W. Jones, W. Davies, M. Whittle. "Preparation of alumina-pillared acid-activated clays and their use as chlorophyll adsorbents". *Journal of Materials Chemistry*. Vol 3, 1993, p: 381–387.
- [6] W. Jones. R. Mokaya, "Pillared acid-activated clay catalysts". *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 1994, p: 929–930.
- [7] J. Lambert, G. Poncelet. "Acidity in pillared clays: origin and catalytic manifestations". *Topics in Catalysis* Vol 4, 1997, p: 43–56.
- [8] J. Madejová , J. Bujdák, M. Janek, P. Komadel, "Comparative FT-IR study of the structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite". *Spectrochimica Acta A* 54, 1998, p: 1397–1406.
- [9] I. Tkác, P. Komadel, D. Müller, "Acid-treated montmorillonites—a study by ^{29}Si and ^{27}Al MAS-NMR". *Clay Minerals*. Vol 29, 1994, p: 11–19.
- [10] J. Cases, Y. Grillet, M. François, L. Michot, F. Villieras, J. Yvon." Evolution of porous structure and surface area of palygorskite under vacuum thermal treatment". *Clays and Clay Minerals*. Vol 39, 1991, p: 191–201.
- [11] Y. Grillet, J.Cases, M. François, J. Rouquerol, J. Poirier. "Modification of the porous structure and surface area of sepiolite under vacuum thermal treatment". *Clays and Clay Minerals*. Vol 36, 1988, p: 233–242.
- [12] C. Belver, M. Bañares, M. Vicente. "Materiales con propiedades tecnológicas obtenidos por modificación química de un caolín natural". *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. Vol 43, No 2, 2004, p: 148-154.
- [13] G.Maiti, E. Freund. "Dehydration-Related Proton Conductivity in Kaolinite". *Clay Minerals*. Vol 16, No 4, 1981, p: 395-413.

[14] A. San Cristóbal, R. Castelló, M. Martín, C. Vizcayno. "Acid activation of mechanically and thermally modified kaolins. Materials research bulletin". Vol 44, No 11, 2009, p: 2103-2111.

[15] A. Panda, B. Mishra, D. Mishra, R. Singh. "Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay". Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. Vol 363, 2010, p: 98–104.

CAPÍTULO 5

USO DE LA ARCILLA CAOLINÍTICA DE LA
TETILLA-POPAYÁN COMO MATERIAL DE
RELLENO EN LAS MEZCLAS DE CAUCHO

5. ASPECTOS GENERALES DEL CAUCHO.

El caucho es un material elástico que proviene de una emulsión lechosa (conocida como látex) presente en la savia de varias plantas, pero también puede ser producido sintéticamente. La principal fuente comercial de látex son las euforbiáceas [1]. Otras plantas que contienen látex son el ficus euphorkingdom heartsbias y el diente de león. En la actualidad, los cauchos de origen natural, están siendo remplazados por cauchos sintéticos. Los países que producen la mayor cantidad de latex a nivel mundial son: Malasia, La India y Tailandia, incrementándose día a día cultivo en Vietnam y Brasil. Existen grandes plantaciones de Heveas en África tropical, Guinea, Liberia y Congo, pero actualmente predomina la producción del Sudeste asiático [2,3].

La historia del caucho comenzó con las civilizaciones mesoamericanas quienes utilizaron principalmente, la Castilla elástica (el hule). Los antiguos mesoamericanos tenían un juego de pelota donde utilizaban pelotas de goma; varias de ellas se han encontrado, siendo la más antigua las que data del año 1600 A. C. aproximadamente [4].

Los Mayas también utilizaron el caucho para fabricar un tipo de zapato de goma sumergiendo sus pies en una mezcla de látex. Aunque los antiguos mesoamericanos no contaban con procesos de vulcanización, desarrollaron métodos orgánicos para tratar el caucho con resultados similares, mezclando el látex crudo con varias savias y jugos de otras enredaderas, en particular la Ipomoea alba [4,5].

Cuando las primeras muestras del caucho llegaron a España, hacia el siglo XVI, se observó que el material podía ser utilizado para borrar escritos de lápiz sobre papel. A principios del siglo XVIII, Pedro Vicente Maldonado descubrió la planta, que luego entregó a Charles de La Condamine, quien posteriormente descubrió que el caucho natural estaba compuesto por cadenas de hidrocarburo, con lo que dejó abierta la posibilidad de producir caucho sintético [6].

Durante la primera Guerra Mundial, los químicos alemanes fabricaron caucho sintético a partir de dimetil butadieno, en lugar de isopreno, y para el año de 1925 abarataron el proceso usando butadieno, que a su vez se obtenía del butano y butileno, subproductos del petróleo, y se convirtió en la principal materia prima para la obtención del caucho. Posteriormente se descubrieron otras clases de cauchos sintéticos. A partir de 1945, la producción de caucho sintético supero la de caucho natural, el cual sin embargo ha permanecido en el mercado alcanzando gran importancia en épocas de precios altos del petróleo [6,7].

Las propiedades físicas del caucho natural varían con la temperatura: a bajas temperaturas se vuelve rígido y cuando se congela adquiere una estructura fibrosa. Cuando se somete a calentamiento, por encima de los 100 °C, se ablanda y sufre alteraciones permanentes. El caucho natural tiene un gran límite de deformación

plástica debido a su naturaleza. La plasticidad del caucho varía de un “árbol a otro”, de las bacterias que lo acompañan e influyen en su oxidación así como de otros factores. La plasticidad puede modificarse dentro de ciertos límites por la acción de productos químicos [8].

La densidad del caucho natural a 0 °C es de 0.950 g/cm³ y a 20 °C es de 0.934 g/cm³. Cuando el caucho natural es sometido a estiramiento y deformación, durante largos tiempos, este no vuelve completamente a su estado original y se calienta, su recuperación es mayor que a la temperatura ordinaria. Este fenómeno se denomina deformación residual o estiramiento permanente, y es propio del caucho. Gran variedad de sustancias son solubles, o pueden dispersarse, en el caucho “bruto”, estas son el azufre, los colorantes, el ácido esteárico, los pigmentos, los aceites, las resinas, las ceras, el negro de carbono y otras [8,9].

En la actualidad el caucho sin vulcanizar, es usado en pocas aplicaciones debido a su plasticidad, estructura fibrosa y a sus aceptables propiedades mecánicas, es utilizado en industrias como la del cemento, los adhesivos y en la de las cubiertas para automóviles; a diferencia de este, el caucho vulcanizado es utilizado en muchas aplicaciones. Por su resistencia a la abrasión, es utilizado en los dibujos de los neumáticos para automóviles y en las cintas transportadoras, adicionalmente para fabricar carcasas de equipos de bombeo y las tuberías utilizadas para perforaciones con lodos abrasivos. Por su flexibilidad se utiliza, frecuentemente, en la fabricación de mangueras, neumáticos y rodillos para una amplia variedad de máquinas [10]. Por su elasticidad se usa en varios tipos de amortiguadores y en las carcasas de máquinas para reducir las vibraciones. Al ser relativamente impermeable a los gases se emplea para fabricar mangueras de aire, globos y colchones. Su resistencia al agua, y a la mayoría de los productos químicos líquidos, se aprovecha para fabricar ropa impermeable, trajes de buceo, tubos para química y medicina, revestimientos de tanques de almacenamiento, máquinas procesadoras y vagones aljibes para trenes. Por su resistencia a la electricidad, el caucho blando se utiliza en materiales aislantes tales como guantes protectores, zapatos y mantas. El coeficiente de rozamiento del caucho, alto en superficies secas y bajo en superficies húmedas, se aprovecha para correas de transmisión y cojinetes lubricados con agua, en bombas para pozos profundos [11].

5.1. PROCESO DE OBTENCIÓN DE LAS BANDAS DE CAUCHO

La vulcanización es el proceso mediante el cual se calienta el caucho crudo, en presencia de azufre, con el fin de mejorar sus propiedades mecánicas y su resistencia a la temperatura. Durante el proceso de vulcanización, los polímeros que poseen estructura lineal y se disponen en forma paralela, forman puentes de entrecruzamiento entre sí, tal como se ilustra en la figura 5.1. El resultado final es que las moléculas elásticas de caucho quedan unidas entre sí a una mayor o menor extensión. Esto permite obtener un caucho más estable, duro, más durable, y con mayor resistencia a

los ataques químicos, sin perder la elasticidad natural. Este proceso también transforma la superficie “pegajosa” del material en una superficie suave que no se adhiere al metal o a los sustratos plásticos [12].

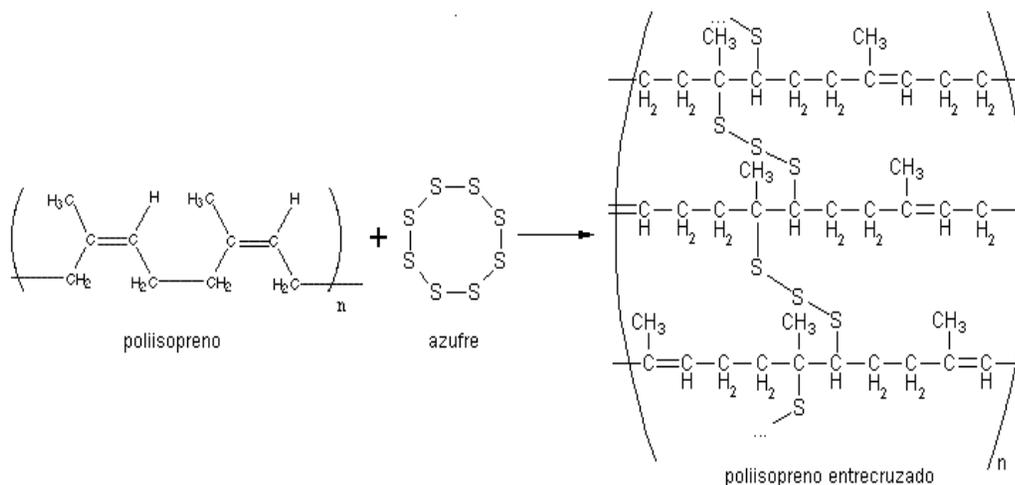


Figura 5.1. Mecanismo de vulcanización del caucho [14].

La vulcanización es un proceso de cura irreversible y contrasta, fuertemente, con la característica termoplástica que presentan la vasta mayoría de los polímeros modernos. Este proceso irreversible permite clasificar a los cauchos vulcanizados como materiales termorígidos (no se derriten con el calor) y con una categoría aparte de los termoplásticos (como el polietileno y el polipropileno). Usualmente, el entrecruzamiento químico es realizado con azufre pero existen otras tecnologías como los sistemas basados en peróxidos [13].

El azufre es un material con singulares propiedades tales que, en determinadas circunstancias, favorece la formación de cadenas con sus propios átomos. Por otro lado el carbono y el silicio también pueden formar cadenas, el proceso de vulcanización hace uso de este fenómeno. A lo largo de la extensión de la molécula del caucho existen un número de sitios que son atractivos para los átomos de azufre; estos sitios son denominados “sitios de cura”. En cada sitio de cura, el átomo de azufre se puede unir a sí mismo y a partir de allí la cadena de átomos de azufre puede crecer hasta que alcance otro sitio de cura. Estos puentes de azufre tienen una longitud que oscila entre 2 y 10 átomos, y que contrastan con los polímeros más comunes en los que la “columna vertebral” de carbonos puede ser de varios miles de veces de longitud [14].

En el proceso de vulcanización del caucho suelen ser utilizados otras sustancias aparte del azufre, entre los que se destacan:

- Los aceleradores de la vulcanización. Estos son sustancias que, añadidas en pequeñas cantidades a la mezcla de caucho que contiene otras sustancias, aumentan considerablemente la rapidez de vulcanización. Su utilidad se extiende más allá de este efecto, pues mejoran notablemente la calidad del producto. Los principales acelerantes inorgánicos utilizados, durante el proceso de vulcanización, son: el blanco de plomo, litargiro, cal y magnesia, que con la aparición de los aceleradores orgánicos los primeros fueron sustituidos casi completamente. El primero de estos aceleradores orgánicos fue la anilina pero ya que esta era demasiado toxica, para generalizar el uso de los orgánicos esta fue remplazada por aldehidoaminas y guanidinas que propiciaron mejores resultados y por lo tanto un uso más extenso de los mismos. Los aceleradores se consumen parcialmente, o de manera completa durante la vulcanización y pueden actuar en las etapas inicial y final del proceso [15].
- Antioxidantes. Los antioxidantes utilizados en el proceso de vulcanización, son sustancias que retardan el deterioro, del caucho natural, ocasionado por la oxidación al encontrarse en contacto con el medio o con sustancias químicas del caucho. El uso industrial de antioxidantes, a escala relativamente grande, comenzó en 1930. Los primeros antioxidantes que se emplearon en la industria fueron la aldol-I-naftilamina y el acetaldehído-anilina. Los cambios en las propiedades físicas del caucho, durante su deterioro, se atribuyen a varias reacciones, principalmente a la formación de enlaces cruzados y a la escisión del polímero [15].
- Materiales reforzantes. La principal tarea de los materiales reforzante es la de mejorar las propiedades mecánicas del caucho vulcanizado. Las cargas reforzantes más utilizados, en la actualidad son el negro de humo y la sílice [16].

Hay otros materiales, además de los que ya mencionados, que se utilizan en el proceso de vulcanización.

- Las parafinas. Estas evitan el agrietamiento de la pieza por la acción del ozono sobre el caucho. La parafina sólo actúa cuando una parte de ella, contenida en el material aparece en la superficie cubriéndola con una capa continua. Por otro lado, los agentes gasógenos. Se utilizo para obtener productos de estructura celular, ya sea de celdillas abiertas o cerradas. Este gas se puede generar en el

interior del material, durante la vulcanización, o disuelto en éste a una presión alta [17].

- Los activadores orgánicos. Estos compuestos permiten que, al ser combinados con los aceleradores la velocidad de la vulcanización aumente. La mezcla de acelerador-activador puede ayudar a disminuir los costos del proceso de vulcanización [15].
- Los plastificantes químicos. Estos son sustancias que aceleran la reducción de la viscosidad del caucho durante la masticación. Ellos son utilizados antes de la vulcanización debido a que el caucho natural es demasiado viscoso [15].
- Los retardadores. Son sustancias químicas que retardan el inicio del proceso de vulcanización pero no afectan el desarrollo del mismo. Los retardadores comerciales más usados en la vulcanización con azufre son el ácido salicílico, ácido benzoico, anhídrido ftálico, y la tricloromelamina [17].

5.2. MATERIALES REFORZANTES EN CAUCHO

El estudio sobre los materiales reforzantes más adecuados para utilizar durante la vulcanización del caucho se viene realizando desde los años 60 y 70, esto debido a que estos materiales causaban un drástico cambio en las propiedades mecánicas del caucho vulcanizado. El más conocido de los materiales que se utilizan como refuerzo en la fabricación del caucho vulcanizado en la actualidad es el negro de humo. Pero, en los últimos años, se ensayado nuevos materiales para utilizarlos como refuerzo, tales como: la sílice, el caolín, los carbonatos, las barita, entre otros, ya que estos son de bajo costo y abundantes en la corteza terrestre [18].

El tamaño de partícula del material reforzante es uno de los factores más importantes para que este se pueda considerar como reforzante (ver figura 5.2). Las partículas con tamaño mayor a 10^3 nm no tienen capacidad reforzante y al utilizarlo como material reforzante se presenta un aumento en la viscosidad del material lo cual es bastante desfavorable en el proceso de vulcanización. Para obtener un buen material reforzante se deben obtener partículas de tamaños iguales o inferiores a 100 nm [19].

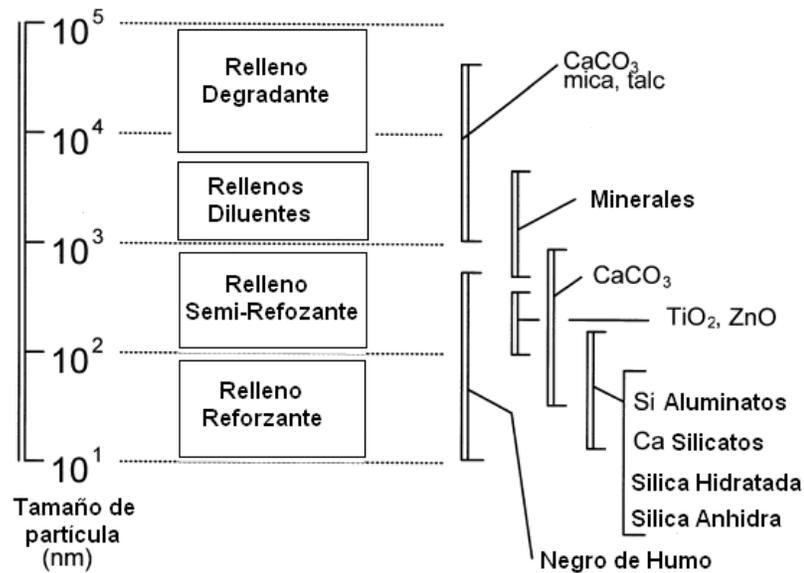


Figura 5.2. Clasificación de las cargas de acuerdo a su tamaño de partícula [20].

Otro parámetro muy importante para que una carga pueda ser considerada como reforzante, son las características de la superficie. En el caso del negro de humo, la presencia de gran variedad de grupos funcionales que contienen oxígeno como carboxilos, hidroxilos, fenol, lactonas, quinonas, cetonas, aldehídos e hidroperóxidos, en la superficie permite una mejor interacción entre la carga y el caucho, independiente de que exista pequeña cantidad de estos grupos funcionales. En el caso de la sílice, el mecanismo es un poco diferente. Su superficie contiene gran cantidad de grupos silanol y siloxan que favorecen una fuerte interacción a través de los puentes de hidrógeno, favoreciendo la interacción entre la sílice y el caucho [19]. En la figura 5.3 se aprecia la superficie química del negro de humo y la sílice.

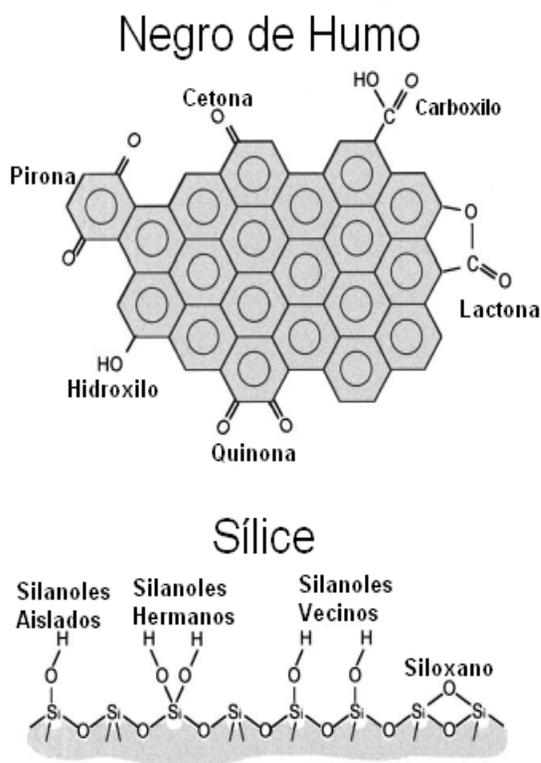


Figura 5.3. Superficie química del negro de humo y la sílice. [20]

5.3. ASPECTOS GENERALES: Utilización del Caolín como Carga Semireforzante.

La fabricación de las mezclas de caucho se realizó con la colaboración de la empresa ICOBANDAS S.A, empresa Caucana fundada en el año de 1973, creada con el objetivo de atender las necesidades que se tenían relacionadas con la fabricación de bandas transportadoras y de transmisión. En este trabajo se utilizó, para la fabricación de las mezclas, el caolín como material semireforzante y se estudio su comportamiento como reforzante en el caucho. En este proceso se utilizaron tres diferentes presentaciones del caolín: caolín natural (CTT), caolín tratado térmicamente a 700°C (CTT-700) y caolín tratado térmicamente a 700°C y activado químicamente en una solución de HCl 6M durante 6 horas (CTT-700-6M).

5.3.1. Formulación y Producción de las Mezclas

Para realizar el estudio de las propiedades que propiciaba el caolín como semireforzante en las mezclas, se realizaron diferentes formulaciones, partiendo de una fórmula estándar utilizada por la empresa ICOBANDAS S.A, la formulación BLA-086, mezcla que se caracteriza por el alto contenido de sílice utilizado en su fabricación (50.0 phr), su color blanco y que es utilizada, principalmente, para el transporte de azúcar por su alto valor de resistencia a la abrasión. Se realizaron formulaciones en las cuales se reemplazo completamente la sílice por los diferentes caolines (tabla 5.1) y formulaciones en las que se combinaron un porcentaje de sílice con porcentajes de los diferentes caolines (tabla 5.2). Posteriormente se realizó el proceso de fabricación de las mezclas a partir de las formulaciones realizadas y se caracterizaron mecánicamente cada una de estas formulaciones.

Tabla 5.1. Formulación para la mezcla de caucho donde se reemplazo totalmente la sílice por caolín CTT, CTT-700 y CTT-700-6M.

Materia prima	Partes por Peso (phr)			
	BLA-086	BLA-100	BLA-101	BLA-102
Caucho				
Polibutadieno	100	100	100	100
Azufre				
Rhenogrand S-80	3.1	3.1	3.1	3.1
Acido Esteárico	5.0	5.0	5.0	5.0
Oxido de Zinc	5.0	5.0	5.0	5.0
Antioxidante no manchante	2.0	2.0	2.0	2.0
Dióxido de Titanio	10.0	10.0	10.0	10.0
Pluriol	2.5	2.5	2.5	2.5
Sílice	50.0	---	---	---
CTT	---	50.0	---	---
CTT-700	---	---	50.0	---
CTT-700-6M	---	---	---	50.0
DOP	15.0	15.0	15.0	15.0
Acelerante TMTD	1.0	1.0	1.0	1.0

Tabla 5.2. Formulación de la mezcla de caucho donde se utilizaron 25 partes de sílice y caolín CTT, CTT-700, CTT-700-6M.

Materia Prima	Partes por Peso (phr)			
	BLA-103	BLA-104	BLA-105	BLA-106
Caucho				
Polibutadieno	100	100	100	100
Azufre				
RenograndS-80	3.1	3.1	3.1	3.1
Acido Estearico	5.0	5.0	5.0	5.0
Oxido de Zinc	5.0	5.0	5.0	5.0
Antioxidante no Manchante	2.0	2.0	2.0	2.0
Dioxido de Titanio	10.0	10.0	10.0	10.0
Pluriol	2.5	2.5	2.5	2.5
Sílice	25.0	25.0	25.0	25.0
CTT	25.0	---	---	50.0
CTT-700	---	25.0	---	---
CTT-700-6M	---	---	25.0	---
DOP	15.0	15.0	15.0	15.0
Acelerante TMTD	1.0	1.0	1.0	1.0

Estableciendo las diferentes formulaciones, el primer paso realizado, para el proceso de producción fue pesar cada uno de las materias primas a las que se hace referencia en las tablas 5.1 y 5.2; con los materiales ya pesados, estos fueron mezclados en un recipiente, excepto los acelerantes, que fueron depositados en otro recipiente.

Posteriormente, el caucho se sometió a un proceso de masticación o desglase con el fin que este alcanzara una viscosidad adecuada que permitiera que el polímero fuera receptivo a los aditivos [21]. El proceso de masticación se realizó en un molino laminador, constituido por rodillos, a una temperatura de 70°C y a una presión determinada (1160.30 psi), durante 5-8 minutos. Después de este tiempo se procedió a incorporar los aditivos mezclados de de la primera parte del proceso, este proceso se conocido “Masterbatching”. En la figura 5.4 se observa a un operario realizando este proceso el cual dura, aproximada, entre 10 y 12 minutos. Para finalizar el proceso de obtención de la mezcla, se adicione los acelerantes y se continuó con el proceso durante otros 2 minutos. Todo este proceso se realizó con el fin de obtener una alta dispersión de cada uno de los aditivos en el interior del caucho.



Figura 5.4. Proceso de mezclado para la fabricación de las mezclas de caucho.

Con la mezcla terminada, se lleva a la calandra, en donde se lamina aun espesor determinado (figura 5.5). Además la calandra se utilizó para laminar la muestra y unirla a la lona para estudiar las propiedades de adhesión entre el caucho y la lona.



Figura 5.5. Calandra de tres rodillos utilizada para la incorporación de la lona al caucho.

Para finalizar, la mezcla fue sometida al proceso de vulcanización. Este proceso comprende tres etapas: la inducción, el curado, y reversión o “plateau”. El período de inducción es el tiempo, durante el cual no se produce entrecruzamiento del polímero. El tiempo de curado es el tiempo de inicio del entrecruzamiento y el consiguiente desarrollo de la rigidez de la mezcla. El tiempo de reversión es el momento en el cual la muestra comienza a disminuir sus propiedades elásticas, este es un proceso natural que se genera en el caucho y que se evita utilizando diferentes aditivos en la formulación, cuando no hay reversión o vulcanización marchante, se obtiene una curva casi recta en la prueba de reometría [21]. Para el proceso de vulcanización se utilizó una prensa caliente como la que se muestra en la figura 5.6, este proceso se llevó a cabo durante 15 minutos utilizando una temperatura de 150°C y una presión de 1450.38 psi.



Figura 5.6. Prensa caliente utilizada para realizar el proceso de vulcanización.

5.3.2. Caracterizaciones Mecánicas de las Mezclas

La mayoría de las pruebas de caucho y sus derivados se realizan para adecuar las condiciones del procesamiento de la muestra o para medir las propiedades físicas de la misma después del proceso de vulcanización. Comúnmente, para la medición de las

propiedades físicas de los compuestos de caucho vulcanizado, se realizan diversos ensayos mecánicos estáticos y dinámicos los cuales tienen como finalidad determinar las propiedades mecánicas de los productos finales.

5.3.2.1. Reometria

La fabricación de las mezclas de cauchos involucra el manejo y la mezcla de las diferentes materias primas; haciendo uso de equipos especiales, antes de ser sometido al proceso de vulcanización. Las pruebas de reología permiten de medir las características de procesamiento del caucho sin vulcanizar. Es decir, la respuesta de los compuestos de caucho a las fuerzas y las temperaturas a las que se someterán durante los procesos de extrusión, calandrando y curando la mezcla. Estas pruebas son utilizadas con fines de control de calidad en cada uno de los procesos al interior de las fábricas [21, 22].

Uno de los instrumentos más utilizados para la medición de las propiedades reológicas es el viscosímetro de disco de corte o conocido comúnmente como el viscosímetro de Mooney. El viscosímetro mide la fuerza o torque, necesario para la rotación de un disco de metal, o el rotor, dentro de una cavidad superficial cilíndrica que se llena con el compuesto de goma; esto permite determinar la viscosidad relativa del caucho no vulcanizado y también las características del caucho curado y vulcanizado. En la actualidad se ha cambiado el uso del reómetro de disco de corte por el reómetro de disco oscilante el cual permite estimar el tiempo y tasa de vulcanización [21, 22]. Para la medición de las propiedades reológicas de las formulaciones fabricadas, se utilizó un reómetro de disco oscilante marca Monsanto Rheometer 100S (figura 5.7) en el cual se introdujeron de 7 a 9 gramos del caucho, sin vulcanizar, utilizando una temperatura de vulcanización de 150°C y una tasa de oscilación de 100 ciclos por minuto basándose en la norma ASTM D-2084. El disco comienza a moverse hacia delante y hacia atrás en la cavidad llena del caucho, y al ir aumentando la temperatura al interior del disco la viscosidad del caucho aumento y fue necesario aplicar un torque mayor para mover el disco. Estos cambios son registrados, en función del tiempo, y recolectados a través de la interfaz de usuario con la cual cuenta el instrumento [23]. En el anexo I se muestran los reogramas obtenidos para las diferentes formulaciones que fueron estudiadas.



Figura 5.7. El Reómetro Marca Monsanto 100S, que se utilizó para realizar los ensayos de reología de las muestras.

Para analizar los resultados de reometría, de las diferentes formulaciones, en el reograma obtenido se puede dividir en tres regiones: una primera región (región A) donde se pueden observar las características de viscosidad del caucho y una segunda región (región B) en donde se indica cómo finalizó el proceso de vulcanizado y una tercera región (región C) donde se indica la tasa de curado del caucho analizado. En la figura 5.8 se muestra una reología típica de un caucho y donde se indican de las regiones anteriormente mencionadas.

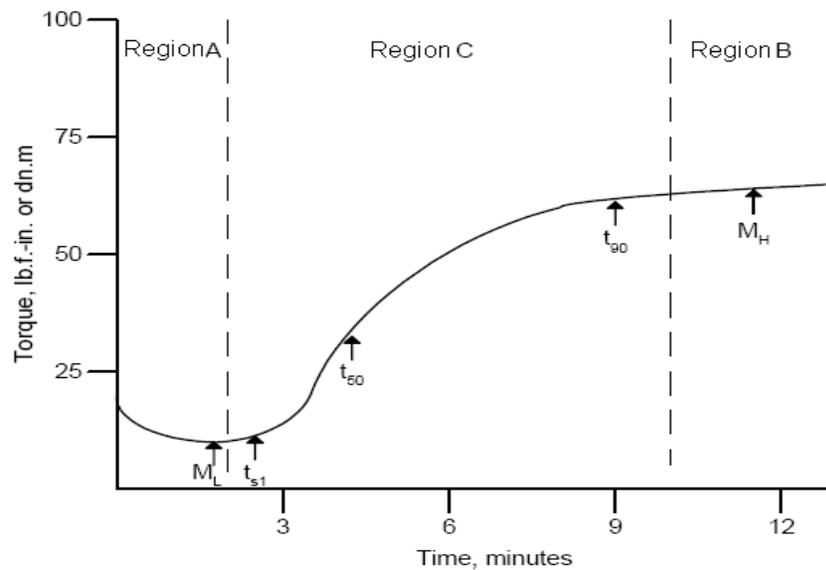


Figura 5.8. Reograma típico obtenido utilizando un reómetro de disco oscilante para conocer el comportamiento de una mezcla de caucho [21].

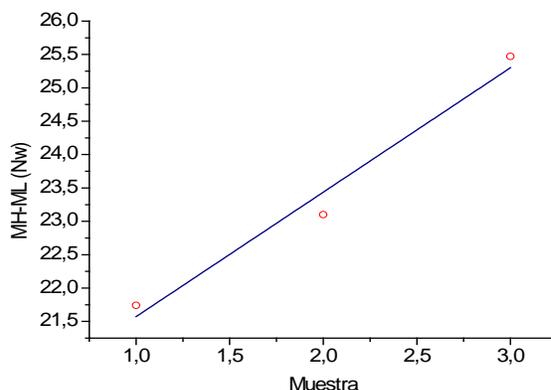
Los resultados obtenidos de los estudios de reometría de las diferentes formulaciones estudiadas se aprecia que el comportamiento de cada una de ellas es muy similar al que presenta la formulación BLA-086, elaborada por la empresa ICOBANDAS S.A, mostrando parámetros normales de vulcanización, lo cual indica que la incorporación de los diferentes caolines no causa cambios significativos en la reometría de las muestras y que los formulaciones vulcanizan normalmente; se da una excepción en la formulación BLA-101 que presentó un comportamiento bastante particular en la región C donde se puede apreciar un máximo en la torsión y posteriormente un decaimiento, comportamiento que se puede justificar considerando que se generan procesos de reversión en el caucho vulcanizado, ocasionado por el rompimiento de los puentes formados entre el azufre y el caucho, lo que genera una reducción en la resistencia a la tracción [24], desarrollo de pegajosidad en la muestra, se puede deber al bajo acople existente entre el caucho y el caolín CTT-700 ya que este caolín presentó un gran tamaño de partícula y un área superficial muy baja (capítulo 3) . En la tabla 5.3 se presentan las propiedades reológicas más importantes para las formulaciones de caucho fabricadas, entre los parámetros más importantes se encuentran: ML, relacionado con el par mínimo y que entrega una medida de la viscosidad del caucho antes de comenzar los procesos de vulcanización; el MH asociado con el par máximo e indica la finalización del proceso de vulcanización del caucho; t_{s2} , que es el tiempo en el que es seguro trabajar la mezcla sin prevulcanización; t_{50} y t_{90} , tiempos que requiere la muestra para alcanzar el 50 y el 90% del par máximo, respectivamente, durante el proceso de vulcanización [23].

Tabla 5.3. Propiedades reológicas correspondiente las formulaciones de caucho estudiadas.

Propiedades	BLA-086	BLA-100	BLA-101	BLA-102	BLA-103	BLA-104	BLA-105	BLA-106
ML,Nw	12.87	5.94	5.76	0.00	3.36	4.55	4.39	3.51
MH, Nw	32.82	27.68	28.86	25.47	31.94	31.04	26.57	30.32
Δ (MH-ML), Nw	19.95	21.74	23.10	25.47	28.58	26.49	22.18	26.81
(t _{s2}), min	2:43	2:46	3:39	2:45	2:40	2:42	2:48	3:30
(t ₅₀), min	4:03	4:38	5:37	3:47	3:52	3:55	4:13	3:40
(t ₉₀), min	5.31	6:15	6:53	6:13	6:09	5:42	7:29	5:48

Los resultados de la tabla 5.3 indican que la incorporación del caolín aumentó, un poco, los tiempos de vulcanización con respecto a la formulación original. Esto se puede justificar considerando la morfología de las partículas y el contenido de alúmina, y de otras impurezas (cloro, potasio y hierro), en las diferentes muestras de caolín utilizadas.

En la figura 5.9 se aprecia la variación lineal del parámetro (MH-ML), correspondiente a las muestras BLA-100, BLA-101 y BLA-102 donde se reemplazo toda la sílice por caolines con diferentes especificaciones. En principio, esta respuesta lineal, permite asumir que existe un mejor acople molecular entre el caolín activado químicamente (CTT-700-6M) y la matriz caucho; no ocurre lo mismo entre el caolín natural (CTT) y la matriz de caucho. Se puede observar además, en los resultados de la tabla 5.3, como la diferencia de torque siempre es mayor que la que presenta para la formulación BLA-086 elaborada por la empresa ICOBANDAS S.A

**Figura 5.9.** Efecto de los tres tipos de caolines (CTT, CTT-700 y CTT-700-6M) sobre el incremento del par de las formulaciones vulcanizadas a 150°C.

Lo contrario ocurrió con las formulaciones BLA-103, BLA-104 y BLA-105, para las que el par disminuyó linealmente (figura 5.10). En principio esto se puede justificar al considerar que al tener partes iguales de caolín y sílice, 25 partes en la formulación, no se generó una buena compatibilidad entre estos dos compuestos lo cual no desfavorece la mezcla con la matriz de caucho. A pesar de este comportamiento, si se comparan estos resultados obtenidos para las formulaciones BLA-100, BLA-101 y BLA-102, la diferencia de torque es mayor para las formulaciones en la que se utilizaron 25 partes de sílice, lo cual hace prever que algunas propiedades, como el % de tensión y el desgarro, pueden aumentar considerablemente; también se puede observar como la diferencia de torque es mayor que la que presenta la formulación de partida (BLA-086).

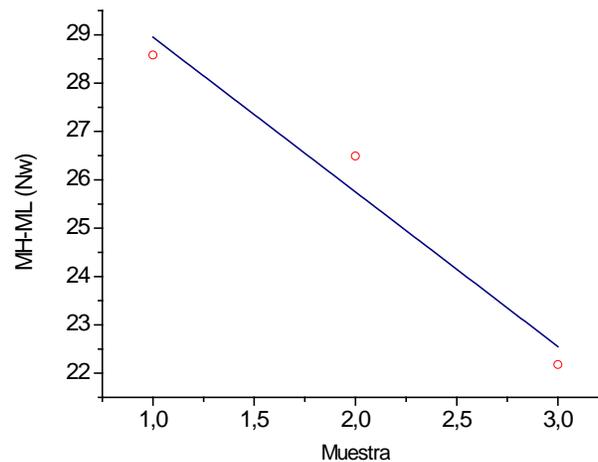


Figura 5.10. Efecto de la mezcla de sílice y caolín, en partes iguales, sobre el incremento del par de torsión de las formulaciones vulcanizadas a 150°C.

5.3.2.2. Propiedades de Elongación y Desgarro

Uno de los ensayos más útiles en la industria del caucho es el que brinda información sobre las medidas de tensión-deformación, comúnmente conocidas como pruebas de tracción. La resistencia a la tracción es una característica importante que se utiliza en el desarrollo de compuestos, para el control de calidad y en la determinación de la susceptibilidad al deterioro de las bandas de caucho, por los factores ambientales. La resistencia a la tracción permite determinar la fuerza por unidad de área de corte transversal que ocasiona la ruptura de la probeta utilizada en el ensayo y se expresa en libras fuerza por pulgada cuadrada.

Otra de las propiedades que se puede obtener a partir de las pruebas de tracción es la elongación máxima de ruptura. Esta se define como la extensión, entre los puntos de referencia, producida por una fuerza de tracción aplicada a una muestra y se expresa como un porcentaje de la distancia original entre dichos puntos. La tensión de tracción, más comúnmente llamado módulo de tensión, es el esfuerzo requerido para producir una determinada elongación; este módulo se puede tomar en cualquier punto de la curva esfuerzo deformación. En las pruebas realizadas a las probetas de caucho, el módulo generalmente se reporta en el 300%, 500% y 700% de alargamiento [21, 22].

Para la medición de estas propiedades se utilizó una maquina universal (figura 5.11) con la que cuenta el laboratorio de ensayos técnicos del la empresa ICOBANDAS S.A; Esta máquina permitió realizar los ensayos de elongación y de desgarro. La máquina cuenta con un sensor de fuerza con una precisión de ± 0.01 lbF. Para realizar el ensayo se fabricaron dos tipos de probetas una para la prueba de tensión y otra para la prueba de desgarro. En la figura 5.12 se muestran las probetas utilizadas para realizar los ensayos.



Figura 5.11. Máquina universal que se utilizó para realizar las pruebas de elongación y desgarro.

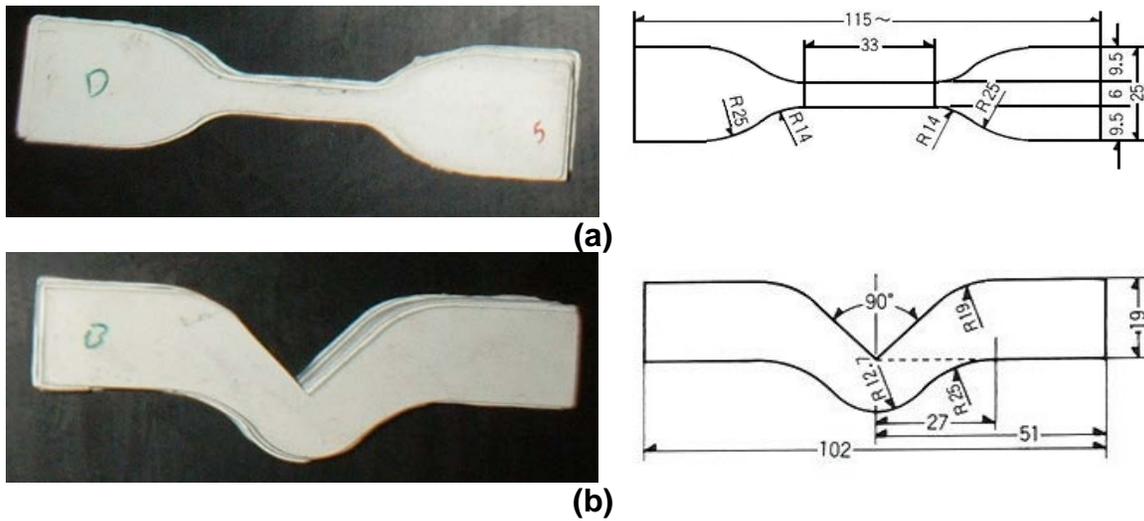


Figura 5.12. Probetas utilizadas para realizar los ensayos de: (a) Tensión-elongación y (b) desgarro.

En la figura 5.13 se indican una curva típica de esfuerzo elongación para los compuestos de caucho. En ella se puede apreciar una zona de comportamiento lineal y posteriormente un aumento proporcional hasta que se alcanza la ruptura de la probeta. En el anexo II se muestran los resultados del ensayo de tracción correspondiente a las muestras más relevantes.

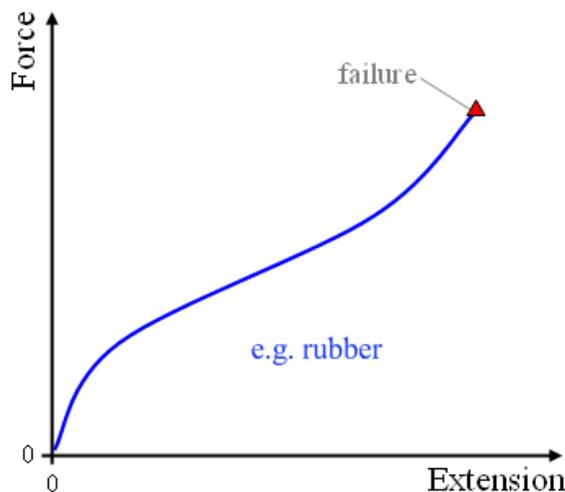


Figura 5.13. Curva de tensión-deformación para los compuestos de caucho [24].

En la tabla 5.4 se listan los valores obtenidos para los módulos de tensión para 300, 500 y 700% además de la tensión y elongación máxima durante la prueba de tracción; también se observan los resultados obtenidos para la prueba de desgarro. Las probetas utilizadas en los ensayos de elongación tienen un calibre aproximado (grosor de la muestra) entre 0.080 y 0.095 pulgadas, y para las pruebas de desgarro el espesor se encuentra entre 0.12 y 0.15 pulgadas.

Tabla 5.4. Resultados de los ensayos de deformación-elongación y desgarro para las diferentes formulaciones de interés.

Propiedades	BLA-086	BLA-100	BLA-101	BLA-102	BLA-103	BLA-104	BLA-105	BLA-106
Modulo 300% (Mpa)	0.94	---	---	---	0.92	0.97	0.87	0.85
Modulo 500% (Mpa)	1.45	---	---	---	1.31	1.34	1.26	1.13
Modulo 700% (Mpa)	2.05	---	---	---	1.73	1.79	1.63	1.46
Tensión (Mpa)	>5.73	1.09	0.92	1.16	2.60	2.29	3.16	3.27
Elongación (%)	>1392	190	157	151	1006	893	1232	1270
Desgarro (Lbf / in)	132	34	23	26	77	85	71	76

Los resultados de la tabla 5.4 muestran cómo las formulaciones en la sílice fue remplazada completamente, no se presentan propiedades adecuadas de tracción y desgarro, comportamiento que se puede deber al hecho de que la sílice utilizada por la empresa ICOBANDAS en el proceso de fabricación de la formulación BLA-086 presenta una superficie específica de aproximada 170 m²/g, a diferencia de los caolines que presentan unas superficies específicas inferiores a los 8 m²/g. Esto afecta el proceso de acoplamiento de los caolines con la matriz de caucho, generando mezclas con pésimas propiedades de tensión-deformación y desgarro.

Las formulaciones BLA-103 a BLA-105 permitieron observar el efecto de la incorporación de los diferentes caolines en las mezclas de caucho. Al incorporar las 25 phr de sílice se mejoraron las propiedades de tensión-elongación y desgarro de las formulaciones, y los resultados de la tabla 5.4 muestran como para la formulación BLA-105 la tensión de ruptura fue mucho mayor comparada con las obtenidas para las formulaciones BLA-103 y BLA-104; esto está íntimamente relacionado con el aumento de la superficie específica del caolín activado químicamente CTT-700-6M (7.51 m²/g) y

con la disminución del tamaño de partícula. La formulación BLA-104 que se realizó utilizando el caolín tratado térmicamente (CTT-700), el cual presentó la menor superficie específica ($0.66 \text{ m}^2/\text{g}$) y el mayor tamaño de partícula de los tres caolines, dio el menor valor de tensión. Idéntica situación se observa con la elongación de las probetas, en donde se obtuvo el valor más alto para la formulación BLA-105 y el más bajo para la formulación BLA-104.

Para la formulación BLA-106 en la cual se utilizaron 25 phr de sílice y 50 phr de caolín natural (CTT), se obtuvieron valores de elongación y tensión muy parecidos a los de la formulación BLA-105. Este comportamiento se debe principalmente, a que al incorporar mayor cantidad de caolín en la muestra, indirectamente se aumentaría la cantidad de sílice presente en la muestra lo que ocasionaría una mejor respuesta de las mezclas. Al comparar los resultados obtenidos con esta formulación y las obtenidas con los de la BLA-104 se observa un aumento de 1.26 veces tanto en la elongación como en la tensión.

Los resultados obtenidos del ensayo de desgarro, para cada una de las formulaciones BLA-100 a BLA-105, estuvo muy por debajo del valor de referencia (132 lbf/in), esto se puede justificar si se considera la morfología que presenta el caolín, forma arbitraria, y sus características superficiales que no favorecen la adherencia de las partículas al caucho.

Al comparar los resultados de las formulaciones estudiada, con la formulación BLA-086, se puede observar como el incremento de la superficie específica del caolín, y su correspondiente tamaño de partícula, hacen que los valores de la formulación BLA-105 se aproximen a los de referencia mezcla BLA-086, y si, además aumenta el contenido de caolín los resultados son muy similares.

5.3.2.3. Resistencia a la Abrasión

La resistencia a la abrasión se define como la resistencia que presenta una mezcla vulcanizada al desgaste ocasionado por el contacto de este compuesto con una superficie abrasiva en movimiento; por lo general se registra como el peso de material perdido en la unidad de tiempo [21].

La medición de la resistencia a la abrasión se realiza en condiciones definidas de carga, velocidad y tipo de contacto de la superficie abrasiva. Las pruebas estándar de laboratorio, en general, no se pueden utilizar para predecir de manera precisa la vida útil de una banda de caucho debido a que los factores que afectan a la abrasión son complejos y varían mucho de acuerdo a la aplicación en la cual sea utilizado el caucho. Sin embargo, las pruebas de resistencia a la abrasión son útiles para controlar la calidad de los productos de caucho, destinado a una cierta funcionalidad [22].

Para realizar las mediciones de abrasión, se utilizó la máquina de abrasión que se muestra en la figura 5.14 (a). Para ello fue necesario vulcanizar las probetas teniendo en cuenta la norma ASTM D-1630, en la figura 5.14 (b) se muestra la probeta utilizada y sus medidas. Fue necesario, además, definir las condiciones de abrasión a los que se someterían las probetas, las condiciones a las que se realizó la prueba de abrasión fueron una carga de 5 kg, 60 revoluciones por minuto y un tiempo de duración de la prueba de 5 minutos. En algunas de las pruebas realizadas, debido a la baja resistencia a la abrasión de las probetas, fue necesario modificar el tiempo de duración de la prueba a 2 minutos. Para determinar la abrasión de la muestra, se pesó la probeta antes de ser sometida a la prueba y después realizar el ensayo, para de esta manera determinar la cantidad de material perdido durante el proceso de abrasión. En la figura 5.14 (c) se muestra el desgaste de la probeta después de realizado el ensayo.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.14. Prueba de abrasión: (a) equipo de abrasión utilizado para el ensayo, (b) probeta utilizada para la medición de la abrasión, y (c) desgaste de la probeta utilizada.

A las probetas obtenidas durante el desarrollo de este trabajo, se les realizó mediciones adicionales de dureza “Shore A”, utilizando para ello el durómetro que se muestra en la figura 5.15. Esta es una prueba sencilla que se utiliza como control de calidad en los procesos de fabricación de las mezclas de caucho. Aparte de esto, en ocasiones los valores de dureza se relacionan con la adherencia que pueden tener diferentes

materiales a la superficie del caucho. Otra prueba que se les realizó a las mezclas de caucho fue la de gravedad específica o densidad relativa, la cual consistió en tomar una pequeña muestra de las diferentes mezclas y sumergirla en diferentes líquidos los cuales se encontraban calibrados a diferentes valores de densidad. En la tabla 5.5 se consignan los valores obtenidos para cada una de las formulaciones al ser sometidas a las pruebas anteriormente mencionadas.



Figura 5.15. Durómetro “Shore A” utilizado para determinar la dureza de los cauchos.

Los resultados de la tabla 5.5 muestran que las formulaciones en las que se reemplazó totalmente la sílice por los diferentes caolines, presentaron una baja resistencia a la abrasión, las muestras solo resistieron por dos minutos la prueba de abrasión. Estos resultados se pueden justificar considerando la morfología laminar que presentan los caolines, la cual afecta fuertemente la resistencia a la abrasión; además, los bajos valores de superficie específica obtenidos para los tres tipos de caolines utilizados generan un mal acoplamiento en la matriz de caucho y en consecuencia unos valores bajo de dureza, lo cual refleja que durante el proceso de vulcanizado hay un bajo nivel de entrecruzamiento de la matriz de caucho [26]. En el caso particular de la formulación BLA-101, en la cual se utilizó el caolín CTT-700, la baja resistencia a la abrasión, se puede justificar, además, si se considera el tamaño de partícula entre 15 y 50 μm , lo que hace que la dispersión del material en la matriz de caucho sea bastante difícil; por este motivo, este tipo de caolín no se puede considerar como un material re forzante o semireforzante si no como un material degradante que desfavorece las propiedades de las mezclas.

Tabla 5.5. Resultados de abrasión, dureza y gravedad específica para las formulaciones de caucho estudiadas en este trabajo.

Propiedades	BLA-086	BLA-100	BLA-101	BLA-102	BLA-103	BLA-104	BLA-105	BLA-106
Peso Inicial (g)	10.45	10.73	10.77	10.64	10.64	10.83	10.43	11.52
Peso Final (g)	9.52	8.53	7.17	8.54	7.97	7.96	8.76	8.53
Abrasión (g/5min)	0.93	---	---	---	2.67	2.87	1.67	2.99
Abrasión (g/2min)		2.2	3.6	2.1	---	---	---	---
Dureza Shore A	57	47	50	44	50	51	49	44
Gravedad Especifica	1.17	1.19	1.20	1.20	1.19	1.19	1.19	>1.25

Para las mezclas en las que se utilizaron 25 phr, tanto de sílice como de caolín, se observó un comportamiento muy parecido al de las mezclas en las que se reemplazó toda la sílice por caolín. Se puede resaltar que este tipo de muestras sí resistieron los 5 minutos del ensayo de abrasión. Los valores de abrasión obtenidos para la formulación BLA-105 indican un buen comportamiento de esta formulación a la abrasión si se compara con las otras formulaciones realizadas, resultado que estaría asociado con el incremento de la superficie específica del caolín CTT-700-6M utilizado en esta formulación, a su disminución en el tamaño de partícula menor o igual a 15 μm , y a la pérdida de la estructura laminar típica de los caolín, todo esto debido a la activación química a la que fue sometida esta muestra. El caolín CTT-700-6M se puede considerar como un material semireforzante para disminuir la carga de sílice que se utiliza normalmente en la fabricación de las mezclas de caucho.

5.3.2.4. Resistencia al Flex y Pruebas de Adhesión

La resistencia a la flexión está relacionada con la capacidad de la mezcla para soportar varios ciclos de flexión sin daño o deterioro. Existen dos pruebas características para esta propiedad: la resistencia al "Flex-Crack" que indica la capacidad de la mezcla a resistir a numerosos ciclos de flexión, sin la presencia de grietas en su superficie, y la resistencia a la flexión de corte relacionada con la capacidad de la mezcla a soportar varios ciclos de flexión con un agujero en la superficie [21,22].

Las dos pruebas más utilizadas en este tipo de ensayo son: la resistencia a la flexión De Mattia regida por la norma ASTM D-813, y la prueba de flexión de Ross, regida por la norma ASTM D-1052. Para la prueba de flexión de De Mattia se caracteriza porque las

probetas que se utilizan tienen una pequeña ranura en el centro de la misma. Mientras que en la prueba de flexión de Ross la probeta es doblada en repetidas ocasiones sobre una barra metálica. En ambos ensayos, un pequeño orificio del tamaño y la forma prescrita se realiza en el centro de la probeta de ensayo. Los datos suministrados por estos ensayos son: la vida a la flexión de la banda, el número de ciclos de prueba que una muestra puede soportar, antes de alcanzar un estado específico del fracaso, y la tasa de crecimiento de las grietas. Estas pruebas son especialmente útiles para evaluar las composiciones de caucho que se va a utilizar en procesos donde el material se sometería a repetidas flexiones o doblados en servicio. [22].

Las características de flexión de las formulaciones se realizaron utilizando un flexómetro de De Mattia como el que se muestra en la figura 5.16 (a). Para ello se elaboraron las probetas de caucho correspondientes (figura 5.16 (b)). La prueba se realizó colocando tres mezclas de la misma formulación, a una de ellas se le realizó un pequeño orificio en la región central. Después de colocar adecuadamente las probetas, se encendió el flexómetro y cada 5 minutos se registraron los cambios dimensionales que ocurrieron por el agrietamiento de la región central, utilizando para ello un pie de rey o calibrador.



Figura 5.16. Prueba de flexión: (a) Flexómetro de De Mattia, y (b) Probeta utilizada para realizar las pruebas.

En la tabla 5.6 se muestran los resultados obtenidos de la prueba de flexión para las diferentes formulaciones. Las formulaciones BLA-100 a BLA-102, en las que se reemplazó el totalmente la sílice por los caolines no presentaron buenas propiedades de flexión y se rompieron al instante mismo de comenzar la prueba. En la tabla 5.6 la notación A y B indican la ubicación de la probeta en el flexómetro, y la notación “Rota” a la probeta que se le realizó el pequeño orificio en el centro. Los resultados obtenidos indican que ninguna de las formulaciones realizadas tiene un buen comportamiento a la flexión y las hace inapropiadas para cualquier tipo de aplicación en la que se realicen trabajos dinámicos. También se puede apreciar, en los resultados, que la formulación BLA-105, conformada con el caolín CTT-700-6M, es la que mejor comportamiento

presento, superando los 10 minutos sin romperse estos resultados se pueden justificar considerando el alto valor de la superficie específica que presento este caolín y el pequeño tamaño de partícula.

Tabla 5.6. Resultados de la prueba de flexión para las formulaciones conformadas en este trabajo.

Mezcla	Estado	Ancho de la Rajadura (mm)						
		5 (min)	10 (min)	1225 (min)	20 (min)	25 (min)	150 (min)	255 (min)
BLA-086	A	0	0	0	0	1.2	5.5	R
	B	0	0	0	0	1.5	6.5	---
	Rota	0	0	0	0	0	R	---
BLA-103	A	R	---	---	---	---	---	---
	B	R	---	---	---	---	---	---
	Rota	R	---	---	---	---	---	---
BLA-104	A	10.9	R	---	---	---	---	---
	B	6.7	15.8	R	---	---	---	---
	Rota	R	---	---	---	---	---	---
BLA-105	A	10.2	R	---	---	---	---	---
	B	5.9	11.8	R	---	---	---	---
	Rota	4.8	R	---	---	---	---	---
BLA-106	A	R	---	---	---	---	---	---
	B	8.0	---	---	---	---	---	---
	Rota	R	---	---	---	---	---	---

Otro de los ensayos que se realizó fue el de adhesión. La prueba permitió medir la fuerza necesaria para que generara la separación de las capas de caucho (CC) así como la fuerza necesaria para que el caucho se separe de la lona (CL). Este ensayo es muy importante desde el punto de vista industrial ya que permite conocer que tan fuerte es el acople entre el caucho y las lonas ya que, para algunas aplicaciones industriales, se requieren bandas con lonas en su interior [22]. Para realizar la medición de estas propiedades se utilizó un tensiómetro como el que se muestra en la figura 5.16 (a), para realizar estas pruebas se utilizó una probeta como la que se muestra en la figura 5.16 (b), la cual se conformó colocando una lona en medio de dos capas de caucho y colocando nuevamente otra de las mismas capas (sandwich).



(a)



(b)

Figura 5.17. Pruebas de adhesión caucho caucho (CC), y caucho lona (CL): (a) tensiómetro utilizado para la medición de la adhesión, y (b) probeta utilizada.

En la tabla 5.7 se muestran los resultados de adhesión obtenidos para las diferentes formulaciones conformadas. En los resultados se puede observar como las mezclas en las que se reemplazó completamente la sílice por caolín no presentaron buena característica de adhesión debido a que durante el proceso de vulcanización estas formulaciones no favorecieron la formación de enlaces fuertes en la matriz. Las formulaciones que contenían una parte de sílice y otra de caolín presentaron mejores resultados de adhesión, valores que aún están muy por debajo a los que presentó la formulación de partida (BLA-086). La formulación BLA-105 en las que se utilizó el caolín CTT-700-6M, presentó las mejores propiedades de adherencia, condiciones que era de esperar dado su alto valor de superficie específica, parámetro muy importante para los materiales de relleno que son utilizados en las mezclas de caucho.

Tabla 5.7. Resultados de adhesión caucho caucho (CC) y caucho lona para las diferentes formulaciones (CL) conformadas en este trabajo.

Mezcla	Adhesion CC (PIW)	Adhesion CL (PIW)
BLA-086	115	101
BLA-100	0	0
BLA-101	0	0
BLA-102	0	0
BLA-103	50	35
BLA-104	43	43
BLA-105	50	43
BLA-106	42	42

5.4. CONCLUSIONES PREVIAS.

De los resultados obtenidos en este capítulo se puede concluir lo siguiente:

- Los resultados obtenidos de los estudios de las propiedades mecánicas de las bandas en las cuales se remplazo la sílice por caolín (CTT, CTT-700, y CTT-700-6M), indicaron que debido a los valores bajos de superficie especifica, y su gran tamaño de partícula que presentaron los tres tipos de muestras utilizados como semireforzante no favorecieron las propiedades mecánicas de los cauchos vulcanizados.
- Los resultados obtenidos con formulaciones que combinan la sílice y el caolín pone indican un mejoramiento de las propiedades mecánicas de las mezclas fabricadas con solo caolín, como material semireforzante, lo cual lleva a considerar que el caolín puede ser utilizado como una carga que ayude a disminuir la utilización de sílice y de esta manera permite reducir los costos de producción de las bandas.
- La formulación en la que se utilizo una mezcla de sílice y caolín, específicamente el caolín CTT-700-6M, con una superficie especifica mayor () y un tamaño de partícula menor (), en comparación a los otros caolines, presento mejores propiedades mecánicas, lo cual pone de manifiesto que tanto la superficie especifica como en tamaño de partícula son parámetros muy importantes que se deben tener en cuenta si se puede utilizar los alimino-silicatos como material de relleno en compuestos de caucho.

5.5. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] A. Tinker, K. Jones. "Blends of Natural Rubber". Champan & Hall. primera edición, 1998, p: 1-19.
- [2] D. Murphy, B. Thomas, B. Murray. "Encyclopedia of Applied Plant Sciences". Elsevier Ltd. Tercer volume, 2003, p: 1181-1190.
- [3] M. Loadman. "The Exploitation of Natural Rubber". Malaysian Rubber Producer's Research Association. Publicacion 1531, 1995, p: 12-22.
- [4] J. Salamone. "Polymeric materials encyclopedia". CRC Press . Volumen 5, 1996, p: 3485-3487.
- [5] V. Chandrasekaran. "Essential rubber formulary: formulas for practitioners". William Andrew Inc. Primera edicion, 2007, p: 2-10
- [6] J. Dick. "Basic Rubber Testing: selecting methods for a rubber test program". ASTM International. Primera edición, 2003, p: 1-13
- [7] M. Chowdhury, H. Maibach. "Latex Intolerance: basic science, epidemiology, clinical management". CRC Press. Primera edición, 2005, p: 28-32.
- [8] L. Bateman. "The Chemistry and Physics of Rubber-like Substances". MacLaren and Sons, Londres .1963, cap. 15.
- [9] L. Treloar. "The Physics of Rubberlike Elasticity". Clarendon Press, Oxford, Tercera edicion, 1975, p: 1-23.
- [10] A. Ciesielski. "Introduction to Rubber Technology". Rapra Technology Ltd. Primera edición, 1999, p: 3-24.
- [11] R. Ebewele . "Polymer Science and Technology". CRC Press. Primera edición, 2000, capítulos 3.
- [12] G. Prentice, M. Williams. "Numerical evaluation of the state of cure in a vulcanizing article". Rubber Chem. Technol. Vol 53, 1980, p:1023–1031.
- [13] M. Groover "Fundamentals of Modern Manufacturing: Materials, Processes, and Systems". Wiley Inc. Cuarta edición, 2009, p: 315-324.
- [14] A. Coran. "Vulcanization. Part VI. A model and treatment for scorch delay kinetics". Rubber Chem. Technol. Vol 37, 1964, p: 689–697.
- [15] W. Hofman. "Vulcanization and Vulcanizing Agents". Mac Laren and Sons. Primera edición, 1967, p: 80-160
- [16] C. Jacob, A. Bhowmick. "Utilization of powdered rubber vulcanizates as a filler". Rubber World. Vol 227, 2002, p: 43–45.

- [17] M. Forrest. "Rubber Analysis - Polymers, Compounds and Products". Rapra Technology Ltd. Volumen 12, Numero 7, 2001, p: 28-40.
- [18] B. Crowther. "Handbook of Rubber Bonding". Rapra Technology. Primera edición, 2001, p: 137-3148.
- [19] M. Xanthos "Functional Fillers for Plastics". WILEY-VCH. Segunda edición, 2010, p: 143-250
- [20] J. Donnet, E. Custodero. "Reinforcement of Elastomers by Particulate Fillers". Elsevier. Science and Technology of UBBER, tercera edición, 2005, p: 367-396.
- [21] P. Ciullo, N. Hewitt. "THE RUBBER FORMULARY". Noyes Publications. Quinta edición, 1999, p: 48-71.
- [22] P. Brown, T. Butler, W. Hawley. "Ageing of Rubber - Accelerated Heat Ageing Test Results". Smithers Rapra Technology. Primera edición, 2001, p: 3-23.
- [23] B. Rodgers. "Rubber Compounding: Chemistry and Applications". Marcel Dekker Inc. Primera edición, 2004, p: 40-90
- [24] A. Torres. "Vulcanización de Elastómeros con Peróxidos Orgánicos". Memoria para Optar al Grado de Doctor. Universidad Complutense De Madrid. 2010.
- [25] B. Simpson. "Rubber Basics". Rapra Technology. Primera edición, 2002.
- [26] K. Bouivsomwong. "Reversion Behavior, Mechanical and Thermal Aging Properties of Natural Rubber Vulcanizates Cured whit Various Accelerators and Sulfur to Accelerator Ratios". Memorias para Optar al Grado de Maestria. Mahidol University. 2009.

5.6 ANEXO I

REOGRAMAS PARA LAS FORMULACIONES DE CAUCHO PRODUCIDAS.

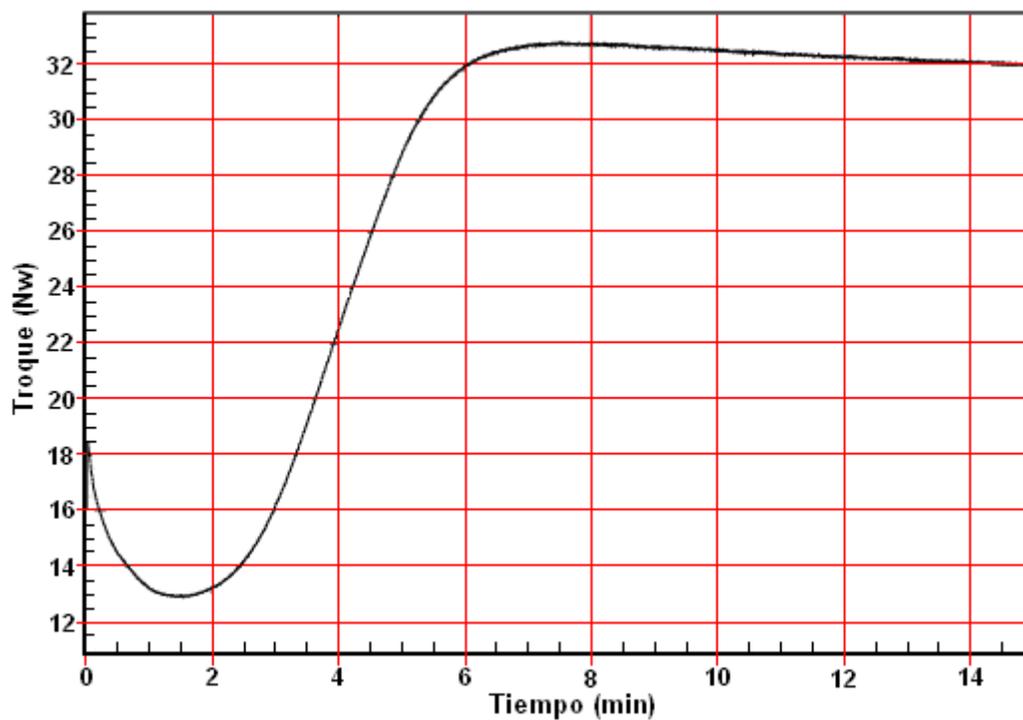


Figura 5.18. Reograma para la formulación BLA-086.

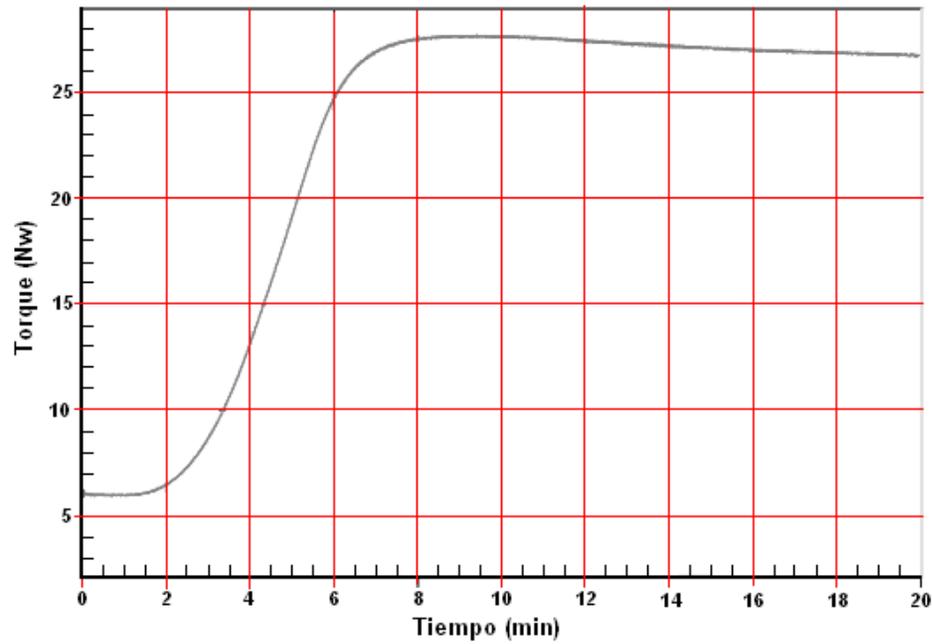


Figura 5.19. Reograma para la formulación BLA-100.

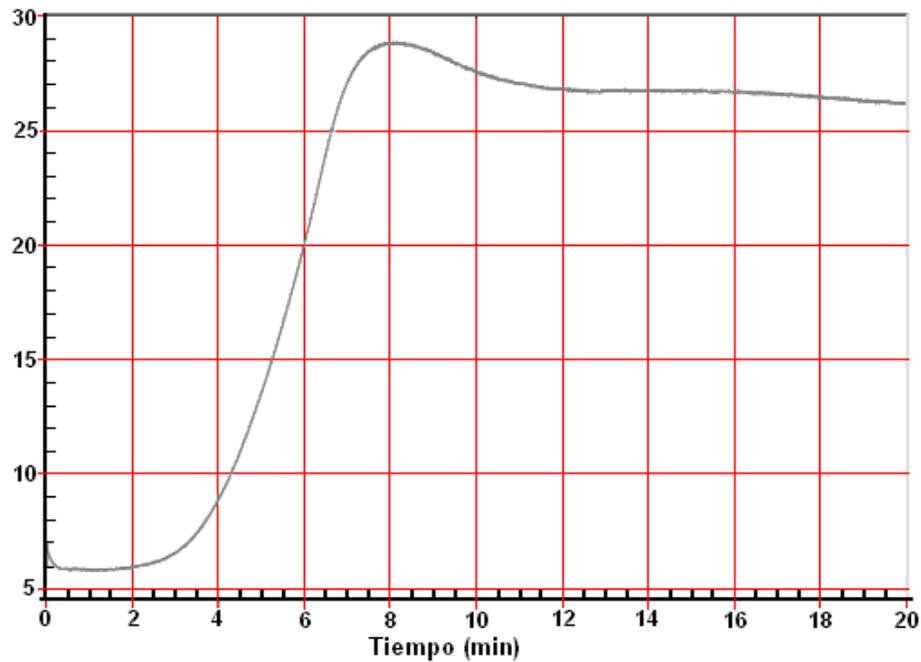


Figura 5.20. Reograma para la formulación BLA-101.

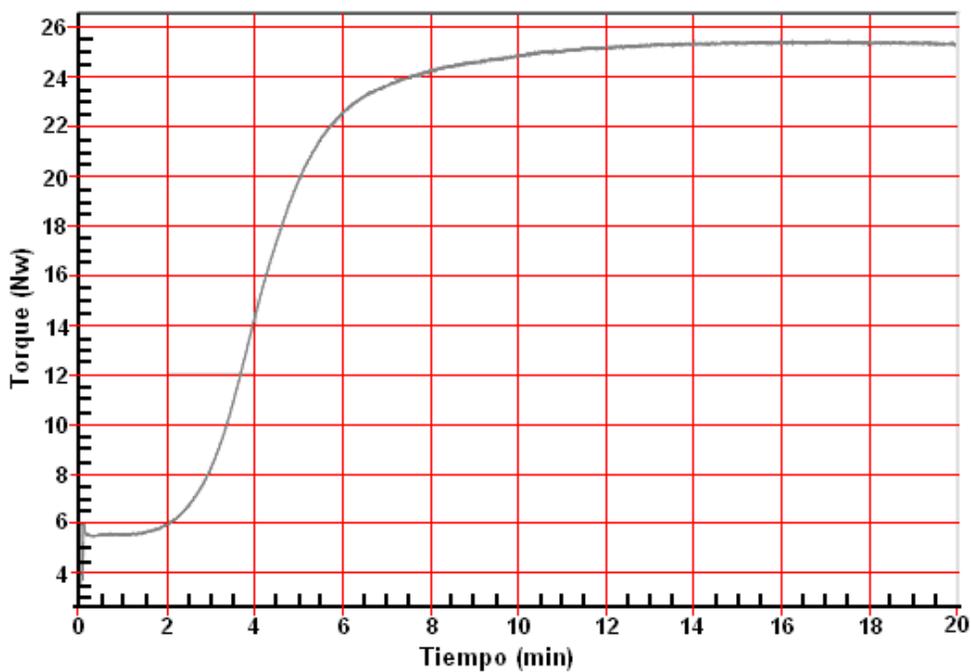


Figura 5.21. Reograma para la formulación BLA-102.

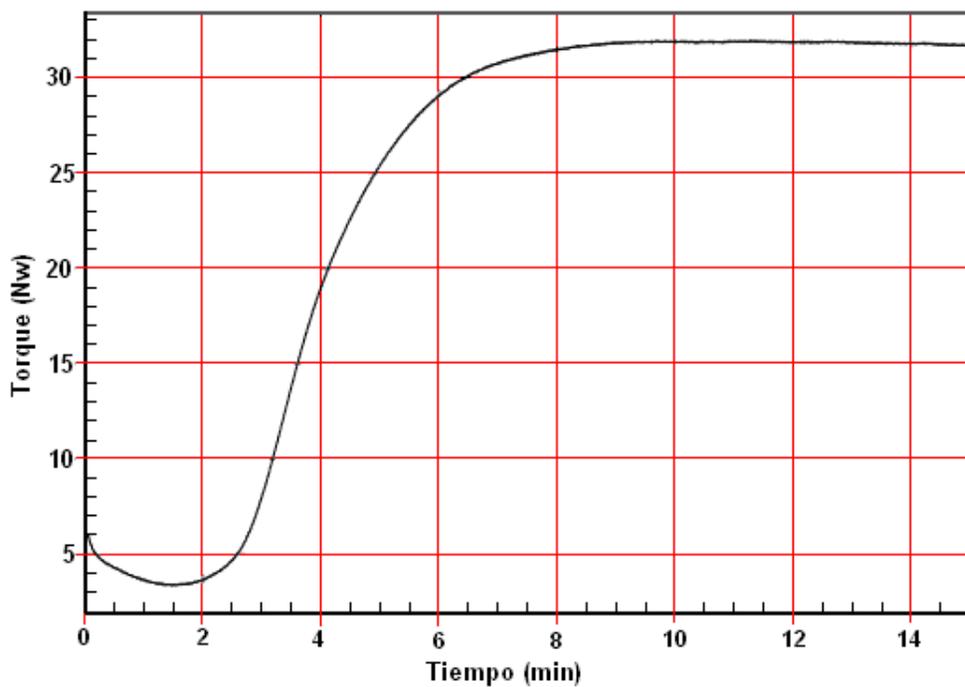


Figura 5.22. Reograma para la formulación BLA-103.

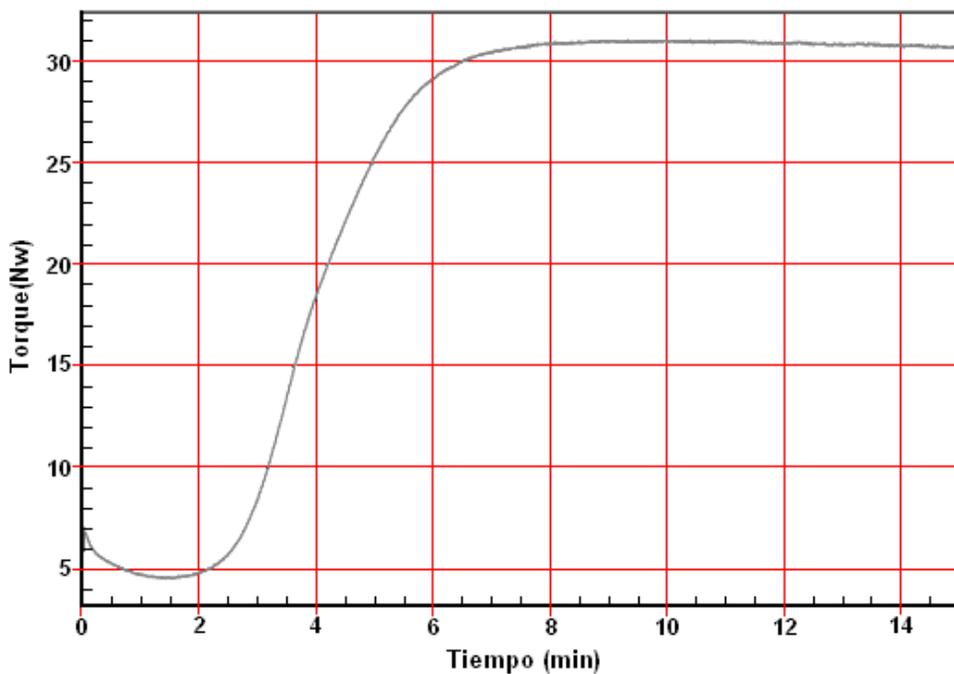


Figura 5.23. Reograma para la formulación BLA-104.

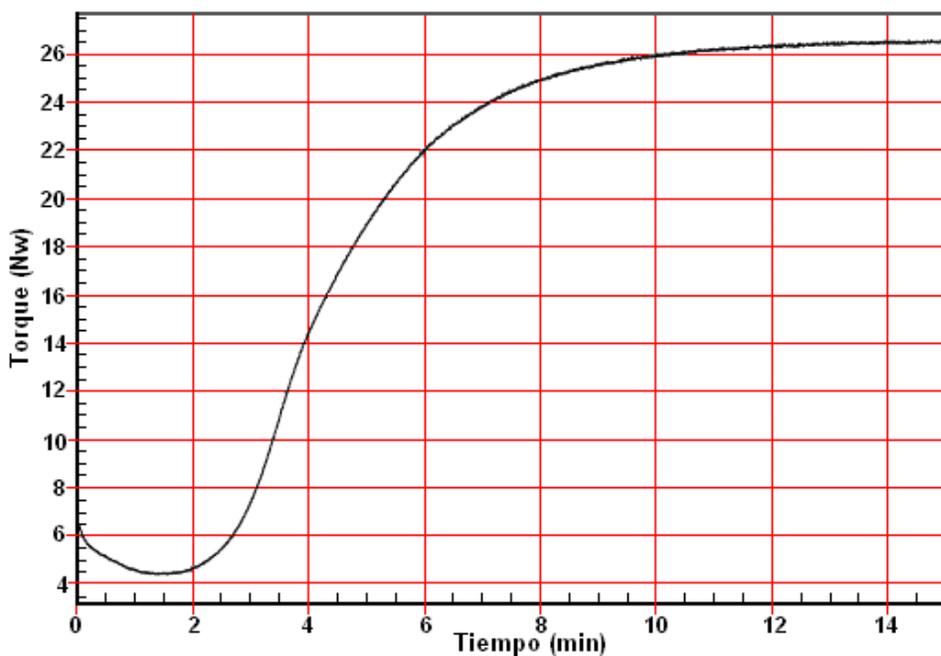


Figura 5.24. Reograma para la formulación BLA-105.

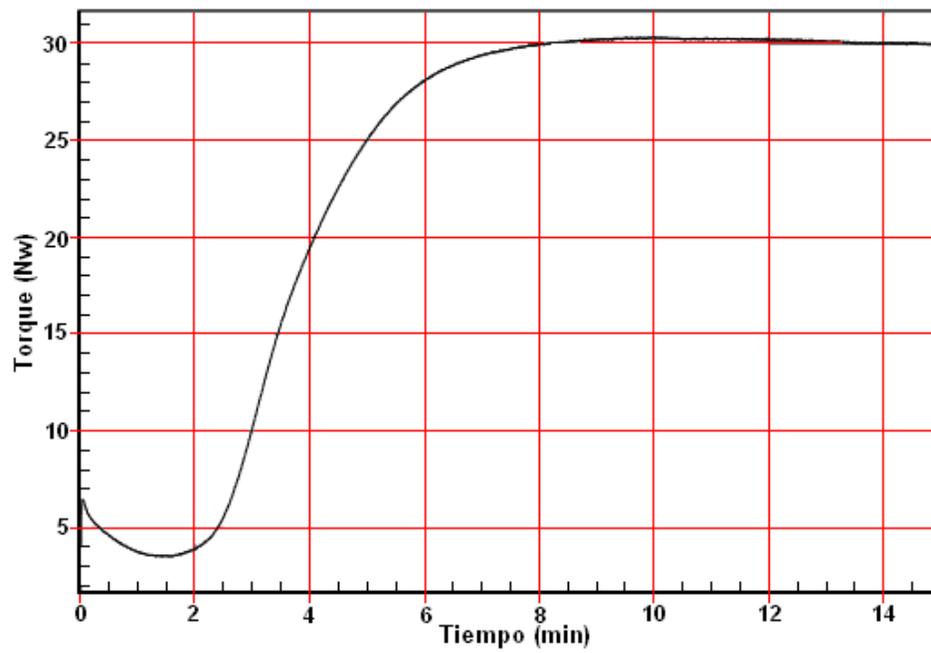


Figura 5.25. Reograma para la formulación BLA-106.

5.7 ANEXO II

GRAFICAS DE TENSIÓN DEFORMACIÓN PARA ALGUNAS DE LAS FORMULACIONES REALIZADAS

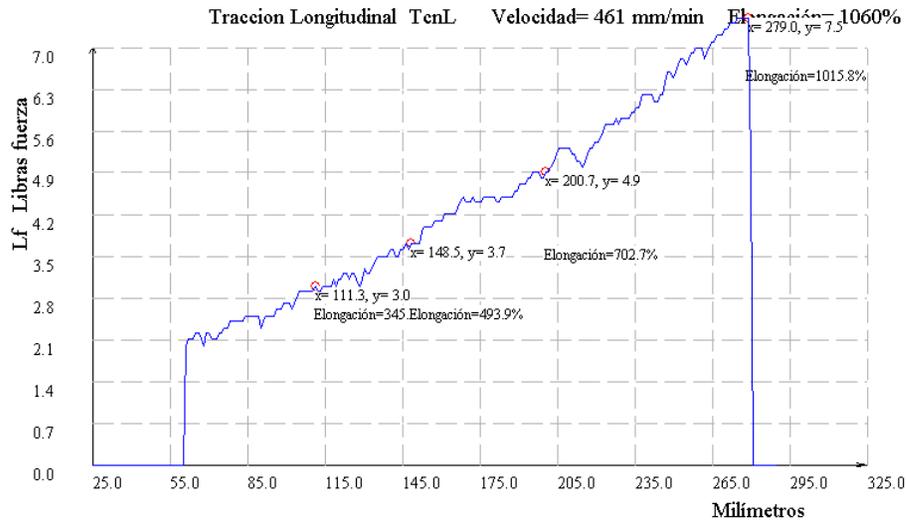


Figura 5.26. Curva tensión Vs deformación resultado del ensayo de tensión, para la formulación BLA-103.

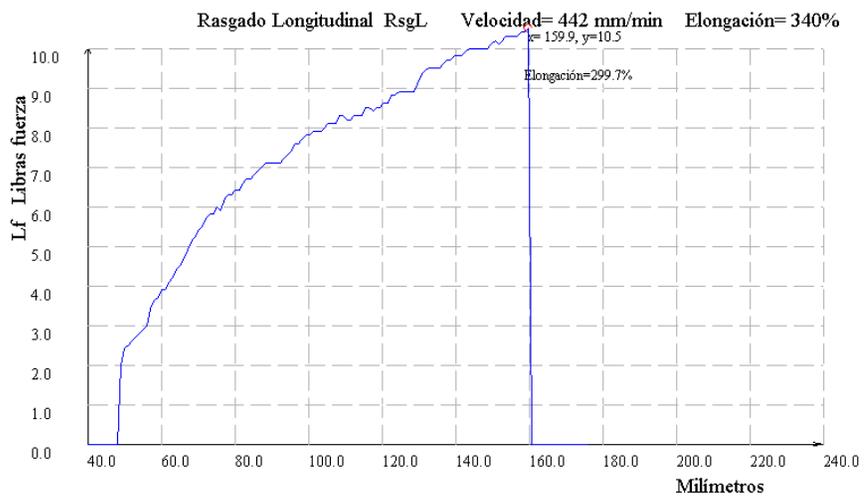


Figura 5.27. Curva de tensión Vs deformación para los ensayos de desgarro, para la formulación BLA-103.

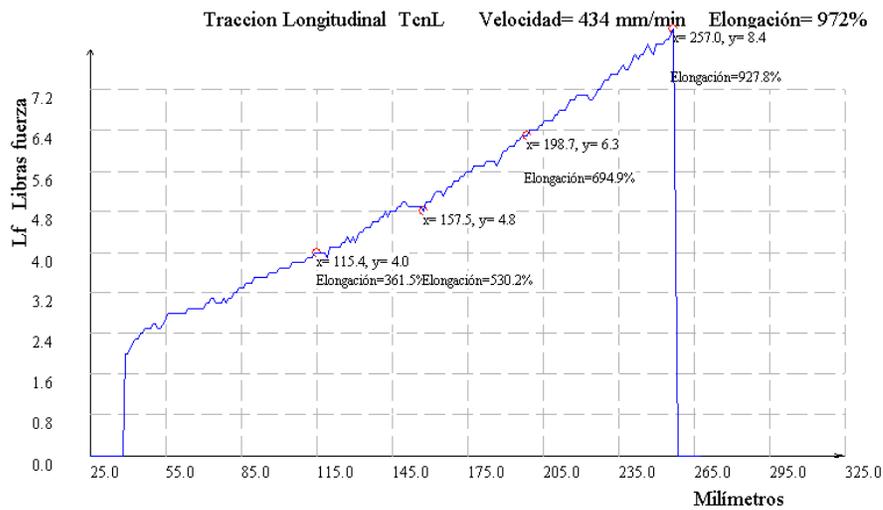


Figura 5.28. Curva tensión Vs deformación resultado del ensayo de tensión, para la formulación BLA-104.

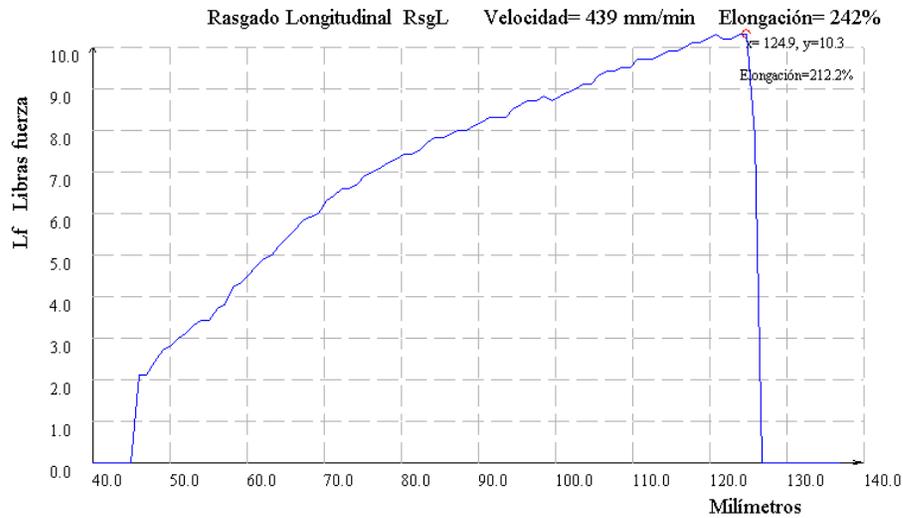


Figura 5.29. Curva de tensión Vs deformación para los ensayos de desgarro, para la formulación BLA-104.

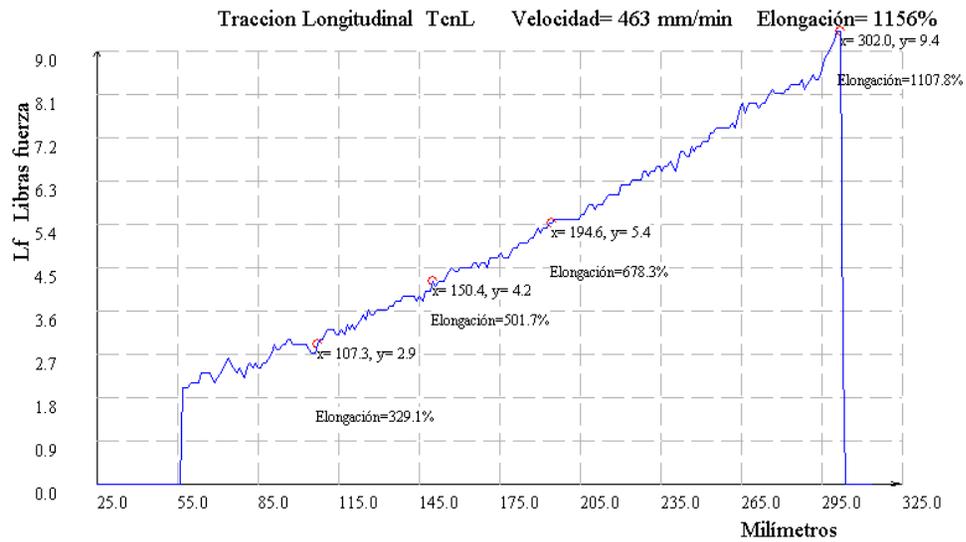


Figura 5.30. Curva tensión Vs deformación resultado del ensayo de tensión, para la formulación BLA-105.

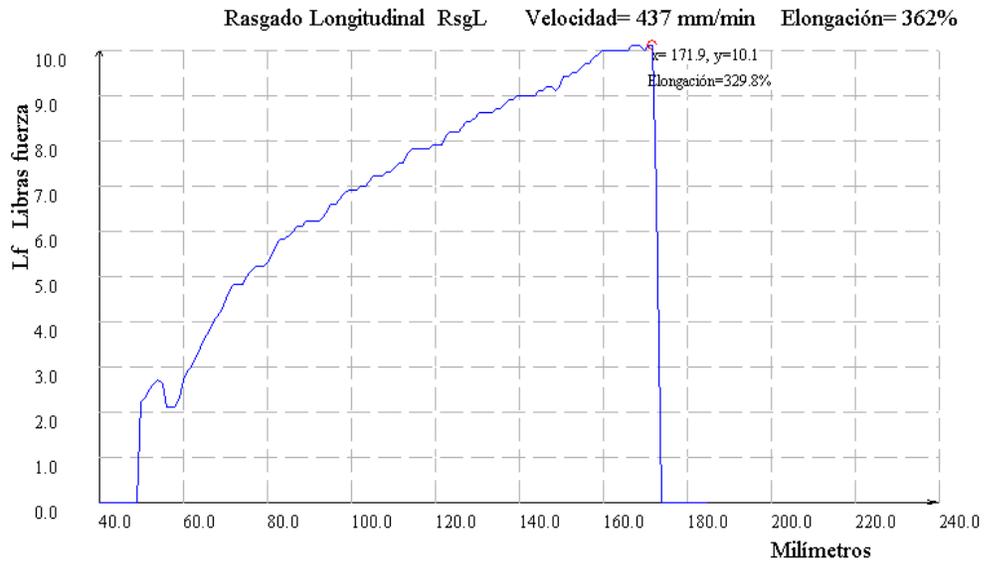


Figura 5.31. Curva de tensión Vs deformación para los ensayos de desgarro, para la formulación BLA-105.

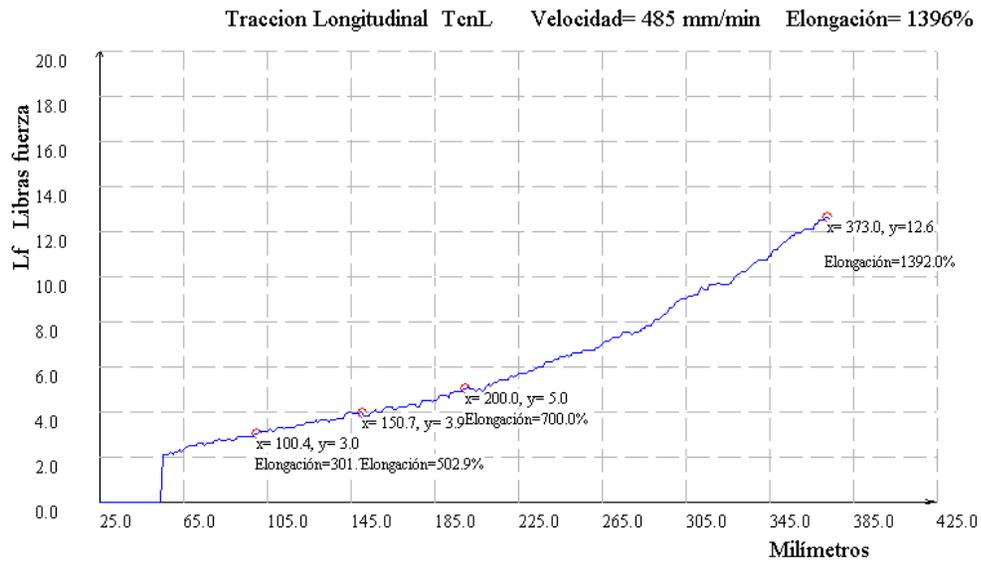


Figura 5.32. Curva tensión Vs deformación resultado del ensayo de tensión, para la formulación BLA-106.

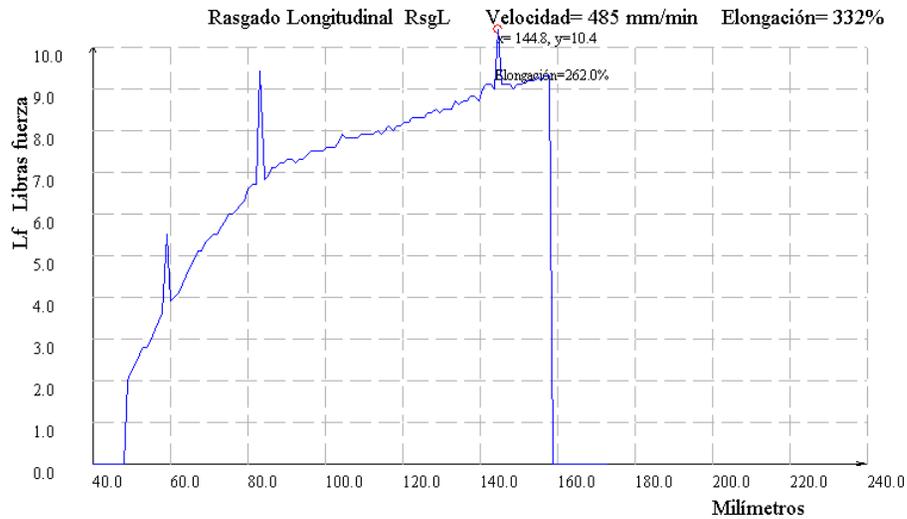


Figura 5.32. Curva de tensión Vs deformación para los ensayos de desgarro, para la formulación BLA-106.

CAPÍTULO 6

TRABAJOS FUTUROS

A continuación se presenta una propuesta de futuros estudio tomando como base los resultados obtenidos en el presente trabajo, con el fin de optimizar el uso del caolín como material de relleno en cauchos, principalmente.

Un tema importante a estudiar, de manera profunda, es el de determinar el efecto de la activación química con soluciones de HCl, de los caolines tratados térmicamente, a diferentes temperaturas, para obtener una materia prima con altos valores de superficie específica que favorecen su uso como material de relleno en los cauchos y permita obtener una mejores propiedades mecánicas y funcionales de los mismos.

Un segundo tema importante a estudiar es el efecto de determinar de diferentes ácidos inorgánicos, en especial el ácido sulfúrico, sobre las características morfológicas y texturales de las arcillas caoliníticas. Concretamente la activación química con ácido sulfúrico permitiría incorporar algunos grupos sulfuro en la estructura superficial de las arcillas caolinítica favoreciendo su aplicación como material de relleno en cauchos ya que el proceso de vulcanización de los cauchos se realiza en presencia de azufre, elemento responsable de la unión entre las “partículas” de caucho y que favorecería la adherencia caucho-material semireforzante.

Finalmente, es importante estudiar otro tipo de aplicaciones industriales tanto de arcillas caolinítica sin activar como de la activada en industrias como el de pinturas, catalizadores y papel, proporcionándole valor agregado a estas materias primas.

CAPÍTULO 7

DIVULGACIÓN DEL TRABAJO

El presente trabajo se encuentra en evaluación la para la publicación de dos artículos a continuación se muestra los títulos de los artículos, el resumen y la revista en al cual se encuentra en revisión.

USO DE LA ESPECTROSCOPIA IR PARA ESTUDIAR LA TRANSFORMACIÓN TÉRMICA QUE EXPERIMENTA UNA ARCILLA CAOLINÍTICA DEL DEPARTAMENTO DEL CAUCA

Resumen: Para potenciar el uso de la materia prima local, zona Tetilla-Cauca, es necesario conocer más sus características estructurales y su comportamiento frente a ciertos tratamientos, entre ellos los térmicos. En este trabajo se utilizo la espectroscopia IR para estudiar la transformaciones que experimenta una arcilla caolinítica local al calentarla. Utilizando un método de deconvolución de bandas, y el concepto de área integrada, se encontró que el solido experimentaba una transformación importante entre 500 y 700°C, condición que se hizo evidente por la reducción del área integrada de las bandas características del caolín (~3629 y ~3695 cm^{-1}), y las que se pueden asociar a los enlaces Al-OH-Al (~910 cm^{-1}) y Si-O-Al (~532 cm^{-1}), así como por el incremento de los OH exteriores a la estructura (~3465 cm^{-1}) y del enlace Si-O-Si (~470 cm^{-1}).

Revista: *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (en Revisión)*

USO DE LA ESPECTROSCOPIA IR PARA EL ESTUDIO DE LA ACTIVACIÓN QUÍMICA QUE EXPERIMENTA UNA ARCILLA CAOLINÍTICA DEL DEPARTAMENTO DEL CAUCA

Resumen: En este trabajo utilizo la espectroscopia IR, para el estudio del efecto del tratamiento químico en medio acido, sobre arcillas caoliníticas naturales y tratadas térmicamente que fueron extraídas de la zona de “La Tetilla” vereda de la ciudad de Popayán. Para analizar los resultados obtenidos de la espectroscopia IR, se utilizo el método de deconvolución de bandas y el concepto de área integrada, se encontró que el tratamiento un térmico por encima de 700°C favorece la activación química en medio acido de los sólidos estudiados, debido que la banda a ~532 cm^{-1} asociada a los enlaces Si-O-Al disminuye si “intensidad relativa” hasta desaparecer por completo, la activación química en medio acido favoreció la obtención de sólidos constituidos mayoritariamente por sílice, lo cual los hace aptos para diferentes aplicaciones como materiales de relleno y soportes catalíticos.

Revista: *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (en Revisión)*

