

**ADECUACIÓN DE ARENAS SILÍCEAS PARA UTILIZARLAS COMO MATERIAL
DE RELLENO “FILLER” EN LA FABRICACIÓN DE BANDAS
TRANSPORTADORAS**

JAVIER OSWALDO BOLAÑOS RIVERA



**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS DE LA EDUCACIÓN
PROGRAMA DE INGENIERÍA FÍSICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
POPAYÁN
2012**

**ADECUACIÓN DE ARENAS SILÍCEAS PARA UTILIZARLAS COMO MATERIAL
DE RELLENO “FILLER” EN LA FABRICACIÓN DE BANDAS
TRANSPORTADORAS**

JAVIER OSWALDO BOLAÑOS RIVERA

**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 Y EXACTAS DE LA EDUCACIÓN
PROGRAMA DE INGENIERÍA FÍSICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
POPAYÁN
2012**

Nota de Aceptación

Director _____
Doctor Jorge Enrique Rodríguez Páez

Jurado _____
Doctora Sonia Gaona Jurado

Jurado _____
Ingeniera física Carol Aguilar Paz

Popayán, 29 de Noviembre de 2012

AGRADECIMIENTOS

A mi Dios y a la Santísima Virgen que me acompañaron todo el tiempo y me dieron todo lo necesario para llegar a este punto tan importante.

Al profe Jorge que me colaboró en todo el proyecto con su sabiduría y que me enseñó a redactar y a trabajar duro.

A Patricia Mosquera, bióloga encargada del MET que pacientemente me colaboró con las micrografías.

A Rodrigo Muñoz, que me colaboró con las mediciones de BET en la Universidad de Brasilia.

A Irvin Castro que me colaboró con las micrografías MEB en la Universidad del Valle.

Al Ingeniero químico de ICOBANDAS S.A, Hugo Aristizábal, quien pacientemente estuvo interesado en la aplicación del proyecto en las instalaciones de la empresa y nos brindó su colaboración para realizar las pruebas.

A los jurados, quienes comedidamente me brindaron su colaboración y leer el trabajo. Les agradezco los aportes que hicieron, fueron muy importantes.

A mis padres, Oswaldo y Maribel, que a pesar de extender tanto esta carrera, estuvieron conmigo siempre y me han dado la oportunidad de formarme como profesional. Les agradezco todo el apoyo que me han brindado durante toda mi vida, ellos saben que los quiero mucho así nunca se los manifieste con palabras. A mis hermanas Yohana, Yudy y Laurita que siempre me han brindado la ayuda que estuviera en sus manos, que me han enseñado tantas cosas para la vida y que saben que las quiero mucho, que ellas son muy importantes en mi vida y que me siento orgulloso de tener una familia tan bonita.

A mi novia, mi Tati hermosa, esta mujer me enseñó que el verdadero esfuerzo y perseverancia, tiene una recompensa muy significativa. Ella sabe que la amo mucho y que este triunfo es de los dos.

A toda mi familia, que siempre me apoyo, que estuvo conmigo en este camino, mi abuela, mis tíos, mis primos Oscar, Nano, Wilson, Yeison, Aurelio, Manuco, Leidy, gracias a ellos soy alguien en este momento.

A mis amigos los que conozco de toda la vida, y los de la Universidad con los que compartí tantas experiencias bonitas y que nos acompañamos en este crecimiento profesional. Yese, Yvonne, Cubides, Schneider, Loaiza, Paisita, Richi, Guille, Pablo(s), Hernán, Luchito, Luza, Laura, Ospina, Carol(s), Mónica, Peke, Mario, Ximena, Miguel, Vanessa, Norleth, Billy, Medina, Javiersin, Adriana, Felipe, Leidy.

RESUMEN

La arena de peña o silíceo es un material muy abundante en la naturaleza, sin embargo su estudio no ha tenido gran atención a lo largo de la historia. Esta materia prima contiene en su estructura un alto porcentaje de sílice (SiO_2), por lo que se le conoce actualmente como “arena silíceo”. Posee características muy importantes como tamaño y distribución de tamaño de partículas muy pequeños y por lo tanto una alta energía superficial.

A nivel industrial, diferentes procesos requieren, en la elaboración de sus productos, materiales de relleno con alto contenido de sílice, es por ese motivo que la industria del papel, del caucho, de materiales cerámicos, entre otros, tiene gran interés en el estudio de materia prima que cumpla con las características mencionadas, con el fin de mejorar las propiedades de los productos finales y disminuir costos.

La fabricación de bandas transportadoras es un proceso industrial que requiere de un material de relleno cuyo componente principal es la sílice, es por eso que la empresa ICOBANDAS S.A. brindó la posibilidad de estudiar el efecto que produce la arena de peña como material de relleno, sin y con tratamientos térmicos y/o químicos, en la fabricación de bandas de caucho, y analizar los cambios que se generaron en las propiedades mecánicas de las mismas.

En este trabajo de investigación se estudió el comportamiento y las modificaciones que se presentaron en la arena de peña al realizarle una serie de tratamientos térmicos y/o químicos en función de mejorar su reactividad superficial y obtener un material de relleno con alto contenido de sílice en su estructura. Estas modificaciones se analizaron mediante diferentes técnicas. La espectroscopía IR permitió conocer la evolución de los grupos funcionales de las muestras, las cuales presentaron una serie de fases que se determinaron por medio de Difracción de Rayos X (DRX). Se utilizó la Microscopía electrónica de transmisión (MET) y la Microscopía electrónica de barrido (MEB) para determinar el tamaño de partícula y la morfología del material, además, se realizó un estudio de superficie específica BET que brindó información de la reactividad superficial del material, que es una de las características más importantes de los materiales de relleno.

CONTENIDO

	pág.
RESUMEN.....	iii
CONTENIDO.....	iv
LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABLAS.....	xi
CAPÍTULO 1. ARENAS SILÍCEAS: CARACTERÍSTICAS FÍSICOQUÍMICAS.....	1
1.1 NATURALEZA DE LAS ARENAS SILÍCEAS.....	2
1.2 ESTRUCTURA CRISTALINA DE LAS ARENAS SILÍCEAS.....	3
1.3 USOS DE LAS ARENAS SILÍCEAS.....	7
1.4 RECOLECCIÓN DE LA MATERIA PRIMA.....	8
1.5 CARACTERIZACIÓN DE LA ARENA SILÍCEA.....	9
1.5.1 Espectroscopía IR (FTIR).....	9
1.5.2 Difracción de rayos X (DRX).....	13
1.5.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	14
1.5.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	15
1.5.5 Espectroscopía de energía dispersiva (EDS).....	16
1.5.6 Superficie específica (BET).....	18
1.6 CONCLUSIONES PREVIAS.....	18
1.7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	19
CAPÍTULO 2. ADECUACIÓN DE LA ARENA SILÍCEA PARA MEJORAR SU FUNCIONALIDAD.....	21
2.1 INTRODUCCIÓN.....	22
2.2 EFECTO DEL TRATAMIENTO TÉRMICO.....	22
2.2.1 Procedimiento experimental.....	22
2.2.2 Caracterización de la arena sílicea tratada térmicamente.....	24
2.2.2.1 Espectroscopía IR.....	24
2.2.2.2 Difracción de rayos X (DRX).....	34
2.2.2.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	35
2.2.2.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	36
2.2.2.5 Espectroscopía de energía dispersiva (EDS).....	37
2.3 EFECTO DEL TRATAMIENTO QUÍMICO.....	38
2.3.1 Procedimiento experimental.....	38

2.3.2 Caracterización de la arena de peña tratada químicamente....	39
2.3.2.1 Espectroscopía IR.....	39
2.4 EFECTO DE LOS TRATAMIENTOS TÉRMICO Y QUÍMICO.....	41
2.4.1 Procedimiento experimental.....	42
2.4.2 Características de la arena silíceo tratada	
térmica y químicamente.....	43
2.4.2.1 Espectroscopía IR.....	43
2.4.2.2 Difracción de rayos X (DRX).....	45
2.4.2.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	46
2.4.2.4 Espectroscopía de energía dispersiva (EDS).....	47
2.4.2.5 Superficie específica (BET).....	47
2.5 TRATAMIENTOS ADICIONALES REALIZADOS A LA ARENA	
DE PEÑA: MOLIENDA.....	48
2.5.1 Molienda de la arena de peña, con tratamientos	
secuenciales, en un molino planetario.....	48
2.5.2 Molienda de la arena de peña, con tratamientos	
Secuenciales, en un molino de atricción.....	50
2.6 CONCLUSIONES PREVIAS.....	52
2.7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	53
CAPÍTULO 3. USO DE LA ARENA SILÍCEA MODIFICADA COMO	
MATERIAL DE RELLENO “FILLER” EN LA FABRICACIÓN DE	
BANDAS DE CAUCHO.....	54
3.1 PROCESO DE FABRICACIÓN DE LAS BANDAS DE CAUCHO.....	55
3.1.1 Naturaleza del caucho.....	55
3.1.2 Vulcanización del caucho.....	56
3.1.3 Procedimiento para la fabricación de las bandas de	
caucho.....	58
3.1.3.1 Mezclado de compuesto y malaxador Banbury.....	58
3.1.3.2 Masticación.....	59
3.1.3.3 Extrusores y calandrias.....	59
3.2 INCORPORACIÓN DE LA ARENA SILÍCEA MODIFICADA	
EN EL PROCESO DE OBTENCIÓN DE LAS BANDAS DE	
CAUCHO.....	59
3.2.1 Dosificación de la mezcla.....	59
3.2.2 Parámetros a considerar en la conformación de las	
bandas de caucho.....	61
3.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS BANDAS DE CAUCHO	
CONFORMADAS USANDO LA ARENA SILÍCEA MODIFICADA.....	62

3.3.1 Reometría.....	62
3.3.2 Resistencia a la abrasión, dureza y pruebas de adhesión.....	65
3.4 CONCLUSIONES PREVIAS.....	68
3.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	68

LISTA DE FIGURAS

Figura	pág.
1.1 Principales países productores de arena silícea.....	2
1.2 Esquema de estructuras laminares de los silicatos.....	3
1.3 Esquema de la estructura tridimensional de los silicatos.....	4
1.4 Tipos de aluminosilicatos variando presión y temperatura.....	4
1.5 (a) Tetraedro de silicio y (b) octaedro de aluminio.....	6
1.6 Estructura laminar de la caolinita donde se ilustra la unión de las capas tetraédricas y octaédricas.....	7
1.7 Muestra de arena silícea molida y tamizada.....	8
1.8 Espectro IR general de la arena de peña o silícea.....	10
1.9 Deconvolución del espectro IR característico de la arena de peña, de la zona entre 4000 y 2800 cm^{-1}	11
1.10 Deconvolución del espectro IR característico de la arena de peña, de la zona entre 1200 y 830 cm^{-1}	12
1.11 Deconvolución del espectro IR característico de la arena de peña, de la zona entre 830 y 400 cm^{-1}	13
1.12 Difractograma correspondiente a una muestra de arena de peña.....	14
1.13 Micrografía obtenida con MET de una muestra de arena de peña.....	15
1.14 Micrografías obtenidas con MEB de una muestra de arena de peña a diferentes aumentos, (a) 100X, (b) 1000X, (c) 2000X y (d) 3000X.....	16
1.15 Micrografía tomada con el MEB a 3000X donde se indican las zonas en las que se realizó el análisis EDS de una muestra de arena de peña.....	17
2.1 Curva de calentamiento de la arena silícea.....	23
2.2 Comparación de los espectros generales correspondientes a las muestras de arena de peña, sin y con tratamientos a diferentes temperaturas.....	24
2.3 Deconvolución los espectros IR entre 4000 y 2800 cm^{-1} , correspondientes a muestras de arena de peña sin ningún tratamiento (a), y a las tratadas térmicamente a: (b) 300°C, (c) 500°C, (d) 525°C, (e) 550°C.....	25
2.3 (Continuación) Deconvolución los espectros IR entre 4000 y 2800 cm^{-1} , correspondientes a muestras de arena de peña tratadas térmicamente a: (e) 550°C, (f) 575°C, (g) 600°C, (h) 700°C y (i) 900°C.....	26

2.4	Deconvolución de los espectros IR entre 1200 y 830 cm^{-1} , correspondientes a muestras de arena de peña sin ningún tratamiento (a) y tratadas térmicamente a: (b) 300°C, (c) 500°C, (d) 525°C, (e) 550°C, (f) 575°C.....	28
2.4	(Continuación) Deconvolución de los espectros IR entre 1200 y 830 cm^{-1} , correspondientes a muestras de arena de peña tratadas térmicamente a: (g) 600°C, (h) 700°C y (i) 900°C.....	29
2.5	Deconvolución de los espectros IR entre 830 y 400 cm^{-1} , correspondientes a muestras de arena de peña sin ningún tratamiento (a), y tratadas térmicamente a: (b) 300°C, (c) 500°C, (d) 525°C.....	30
2.5	(Continuación) Deconvolución de los espectros IR entre 830 y 400 cm^{-1} , correspondientes a muestras de arena de peña tratadas térmicamente a: (e) 550°C, (f) 575°C, (g) 600°C, (h) 700°C y (i) 900°C.....	31
2.6	Variación de las áreas integradas correspondientes a las bandas fundamentales asociadas a los grupos funcionales de interés: (a) 3695 cm^{-1} y (b) 3629 cm^{-1}	32
2.6	(Continuación) Variación de las áreas integradas correspondientes a las bandas fundamentales asociadas a los grupos funcionales de interés: (c) 1079 cm^{-1} , (d) 910 cm^{-1} , (e) 756 cm^{-1} , (f) 532 cm^{-1} y (g) 471 cm^{-1}	33
2.7	Difractogramas de rayos X correspondientes a las muestras de arena de peña sin ningún tratamiento (ARP) y tratada térmicamente a 500°C (ARP500).....	34
2.8	Micrografía de la muestra de arena de peña tratada térmicamente a 500°C.....	35
2.9	Micrografías tomadas con MEB de una muestra de arena de peña tratada térmicamente a 500°C, a diferentes aumentos, (a) 100X, (b) 1000X, (c) 2000X y (d) 3000X.....	36
2.10	Micrografía tomada a 3000X de una muestra de arena de peña tratada térmicamente a 500°C (ARP500), donde se indica las zonas donde se realizó el análisis EDS.....	37
2.11	Esquema experimental utilizado para la realización de los ataques químicos, en medio ácido, a la arena de peña.....	38
2.12	Espectro IR general de la arena de peña tratada químicamente.....	39

2.13	Deconvolución del espectro IR general correspondiente a la muestra de la arena de peña tratada químicamente, concretamente de las zonas: (a) 4000 y 2800 cm^{-1} , (b) 1600 y 830 cm^{-1} y (c) 830 y 400 cm^{-1}	40
2.14	Espectros IR correspondientes a muestras de arena de peña sin ningún tratamiento (a), tratadas térmicamente a 550°C (b), tratadas químicamente en una solución con H_2SO_4 6M (c) y tratadas térmica (500°C) y químicamente (6M) (d).....	43
2.15	Deconvoluciones de ciertas zonas del espectro IR general correspondiente a una muestra de la arena de peña tratada térmica (500°C) y químicamente (6M), para las zonas: (a) 4000 y 2800 cm^{-1} , (b) 1600 y 830 cm^{-1} y (c) 830 y 400 cm^{-1}	44
2.16	Difractograma de rayos X de una muestra de arena de peña tratada térmica (500°C) y químicamente solución de H_2SO_4 (6M).....	45
2.17	Micrografías tomadas por MEB de una muestra de arena de peña tratada térmica (500°C) y químicamente (6M), de manera secuencial, a diferentes aumentos, (a) 100X, (b) 1000X, (c) 2000X y (d) 3000X.....	46
2.18	Micrografía tomada a la partícula que se utilizó para realizar el análisis EDS de una muestra de arena de peña tratada térmica (500°C) y químicamente (6M) de manera secuencial.....	47
2.19	Micrografías obtenidas con MET de muestras de arena de peña sometidas a: (a) Tratamiento térmico (500°C), molienda 3 horas y ataque químico (6M) (TTmol3hTQ); (b) tratamiento térmico (500°C), molienda 6 horas y ataque químico (6M) (TTmol6hTQ); (c) tratamientos térmico (500°C) y químico (6M), secuenciales, y molienda 3 horas (TTTQmol3h); y (d) tratamientos térmico (500°C) y químico (6M) y molienda 6 horas (TTTQmol6h).....	49
2.20	Micrografías obtenidas por MET de muestras de arena de peña sometidas a tratamientos (a) Térmico (500°C), atricción 3 horas y químico (6M) (TTatri3hTQ); (b) Térmico (500°C), atricción 6 horas y químico (6M) (TTatri6hTQ); (c) Térmico (500°C), químico (6M) y atricción 3 horas (TTTQatri3h); y (d) Térmico (500°C), químico (6M) y atricción 6 horas (TTTQatri6h).....	51
3.1	Mecanismo de vulcanización del caucho.....	57
3.2	Reómetro usado para realizar los ensayos de reología de las muestras.....	62

3.3	Reograma general donde se indican los resultados de reología de una mezcla típica de caucho.....	63
3.4	Abrasímetro utilizado para realizar las pruebas de abrasión de las bandas de caucho.....	65
3.5	Durómetro “Shore A” usado para medir la dureza de las bandas de caucho de interés.....	66
3.6	Equipo utilizado para la realización de las pruebas de adhesión de Caucho-Caucho (CC) y Caucho-Lona (CL).....	67

LISTA DE TABLAS

Tabla		pág.
1.1	Bandas más representativas de los espectros IR estudiados y sus correspondientes grupos funcionales.....	10
1.2	Resultados de EDS obtenidos para una muestra de arena de peña (ARP).....	17
2.1	Resultados de EDS obtenidos para una muestra de arena de peña tratada térmicamente a 500°C (ARP500).....	37
2.2	Resultados de EDS obtenidos para una muestra de arena de peña tratada térmica (500°C) y químicamente (6M) de manera secuencial.....	47
3.1	Formulación para las mezclas de caucho estudiadas, reemplazando la sílice por la arena silíceas ARP, ARP250 500 6M y TTTQatri6h.....	60
3.2	Propiedades reológicas correspondientes a mezclas caucho-arena de peña a diferentes condiciones cuyas dosificaciones se indican en la tabla 3.1.....	64
3.3	Resultados obtenidos de las pruebas a las que se sometieron las bandas de caucho ensayadas.....	67

CAPÍTULO 1

ARENAS SILÍCEAS: CARACTERÍSTICAS FÍSICOQUÍMICAS

1.1 NATURALEZA DE LAS ARENAS SILÍCEAS

El término arena es generalmente utilizado para denominar un material particulado de gránulos pequeños, de minerales o rocas, técnicamente con un tamaño entre unos 1,16 a 2 mm de diámetro, pasando por el polvillo y la grava. Existe una gran variedad de arenas en el mundo, cada una con una composición y calidad únicas. Entre ellas se considera la arena de “peña”, material propio de la naturaleza que se encuentra en medio de las montañas rocosas y que se caracteriza por tener un gran contenido de dióxido de silicio (SiO_2) en su estructura; por este motivo también recibe la denominación de “arena silícea”.

Las arenas de sílice y cuarzo, que contienen más de un 98% de SiO_2 , son las de mayor uso comercial así como las más abundantes en la corteza terrestre. La arena de sílice es fuerte, dura, con baja conductividad eléctrica y químicamente inerte, además presenta un tamaño de partícula del orden de los micrómetros y nanómetros, convirtiéndola en un material compuesto de partículas finas y ultrafinas, respectivamente. Las fases cristalinas predominantes del SiO_2 en la arena, son: el cuarzo, la tridimita y la cristobalita, compuestos no apropiados para usarlos como cerámicos refractarios debido a sus bajas temperaturas relativas de fundido, así como por su tendencia a sufrir transformaciones de fase acompañadas por cambios violentos en el volumen [1]. Se observa comúnmente que el cuarzo es el constituyente principal de la arena, ya que es el mineral más abundante en la corteza terrestre y se caracteriza por su alta cristalización y dureza [2].

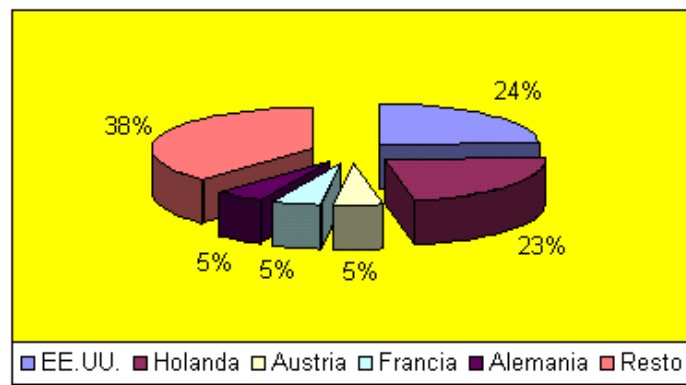


Figura 1.1 Principales países productores de arena silícea [3]

La producción de arena sílicea en los últimos años a escala mundial, ascendió a 120 millones de toneladas y la oferta de la misma está liderada por Estados Unidos (24%), Holanda (23%), Austria (5,4%), Francia (5,4%), Alemania (5,1%) y más de 15 países que no superan el 3% de participación cada uno, entre ellos Colombia (figura 1.1) [3].

En Colombia una gran cantidad de empresas en diferentes ciudades están dedicadas a la producción de arenas síliceas, destacándose ARENA SILÍCEA & ARQUITECTOS LTDA (Bogotá-Cundinamarca) y Arenas Chorroblando (Tunja-Boyacá), entre otras.

1.2 ESTRUCTURA CRISTALINA DE LAS ARENAS SILÍCEAS

Al ser el SiO_2 el componente principal de las arenas de peña, este puede presentar diversas estructuras cristalinas que están formadas por tetraedros de silicio unidos, principalmente por los vértices, conformando principalmente [4]:

- Estructuras de silicatos aislados
- Estructuras de anillos y cadenas en los que dos de los cuatro átomos de oxígeno del tetraedro de silicio están unidos a otros tetraedros vecinos para formar estas estructuras.
- Estructuras laminares donde tres de los cuatro átomos de oxígeno del tetraedro están unidos a otros tetraedros vecinos para formar capas de silicato (figura 1.2).

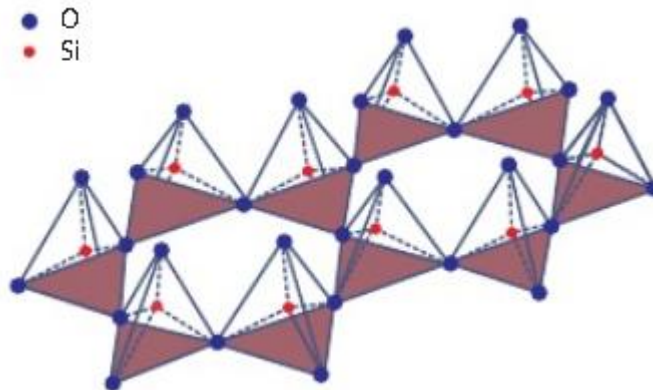


Figura 1.2 Esquema de estructuras laminares de los silicatos [4]

- Estructuras tridimensionales en las que se comparten todos los átomos del tetraedro, generando polimorfismos (figura 1.3).

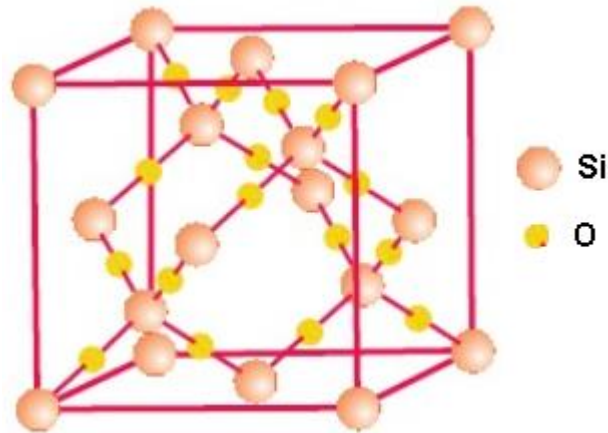


Figura 1.3 Esquema de la estructura tridimensional de los silicatos [4]

Además de estar constituida mayoritariamente por sílice (SiO_2), la arena sílicea contiene en su estructura, tal como lo confirman los resultados de la presente investigación, una considerable cantidad de aluminosilicatos donde algunos átomos de silicio han sido sustituidos por átomos de aluminio, generándose en el sólido ambientes coordinativos tetraédricos y octaédricos para el aluminio [5].

Dentro de los aluminosilicatos es de interés la caolinita, con fórmula estructural $(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4)$ [6], mineral polimorfo formado por octaedros de aluminio que permite la conformación de la andalusita (ortorrómbica), la cianita (triclínica) y la sillimanita (ortorrómbica), si se considera su número de coordinación. En la figura 1.4 se indica la ubicación de estos tres tipos de estructuras formadas, considerando las variaciones de temperatura y presión [7].

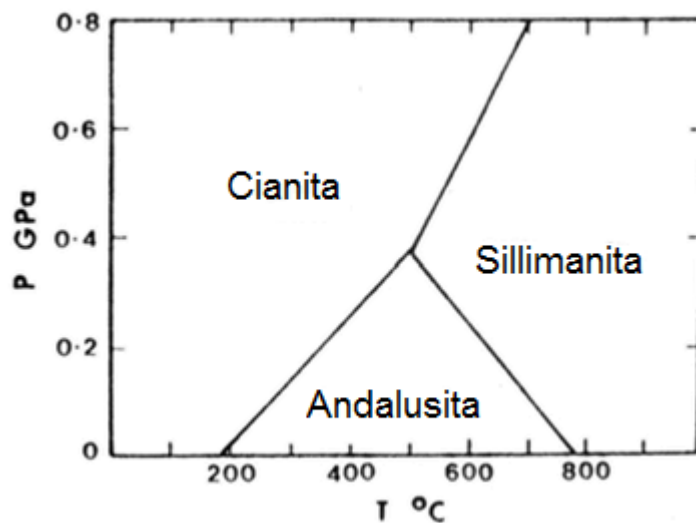


Figura 1.4 Tipos de aluminosilicatos variando presión y la temperatura [7]

Otros compuestos que existen dentro de las arenas silíceas son aquellos aluminosilicatos que se encuentran en forma de caolín, cuya componente principal es la caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) [6], estos minerales arcillosos son económicos y abundantes, y contienen partículas con una gran área superficial [6].

Concretamente, el caolín presenta algunas características muy particulares que lo convierte en un material necesario en diferentes procesos industriales. Algunas de sus propiedades más relevantes son [8]:

- Color blanco, con la posibilidad de presentar diversos colores dependiendo de impurezas que posea (hierro y titanio, entre otros).
- Alta capacidad para absorber agua (muy higroscópico).
- Inercia ante agentes químicos.
- Inodoro.
- Aislante eléctrico.
- Resistente a altas temperaturas.
- No tóxico ni abrasivo.
- Alta refractariedad de calor y capacidad de dispersión de la luz.
- Gran poder absorbente y baja viscosidad al conformar suspensiones que contengan altos porcentajes de sólidos.

Estructuralmente, la caolinita es un aluminosilicato dioctahedral constituido por unidades que contienen una capa octaédrica de alúmina y una capa tetraédrica de sílice, capas que se encuentran bien ligadas compartiendo átomos de oxígeno. Las fuerzas que predominan en los enlaces que existen en la caolinita son las de tipo electrostática, junto a las de Van Der Waals y puentes de hidrógeno [9]. Estos enlaces permiten justificar la existencia de las capas que conforman su estructura. Originalmente, los tetraedros de silicio estarían descompensados eléctricamente ya que los oxígenos, que se ubican en los vértices del tetraedro, aportarían cada uno dos cargas negativas por lo que en total serían ocho cargas negativas aportadas por ellos, mientras que el silicio aporta solo cuatro cargas positivas, esto exige la unión con otros cationes vecinos que aporten carga para garantizar el balance total [10].

Por lo tanto, los tetraedros de silicio comparten cada uno de los oxígenos del vértice de la base con otro tetraedro, es decir que cada oxígeno de la base pertenece a dos tetraedros, conformación que da origen a la capa de tetraedros.

El oxígeno del vértice superior del tetraedro (ápice) es compartido con un octaedro de coordinación en el cual se encuentra un aluminio (Al^{3+}) en el centro, y en cada uno de sus seis vértices oxígenos, O^{2-} , y/o hidroxilos, OH^{1-} . El octaedro de aluminio, al igual que el tetraedro de silicio, se encuentra descompensado eléctricamente: el aluminio aporta tres cargas positivas mientras que cada uno de los oxígenos de los vértices aporta dos cargas negativas, siendo en total 12 cargas negativas. Para neutralizar la carga, los octaedros comparten entre si sus vértices formando capas de octaedros, y se unen a la capa de tetraedros tal como se mencionó anteriormente [11]. La figura 1.5 ilustra el posicionamiento de los átomos de silicio-oxígeno y aluminio-oxígeno en los tetraedros y octaedros, respectivamente.

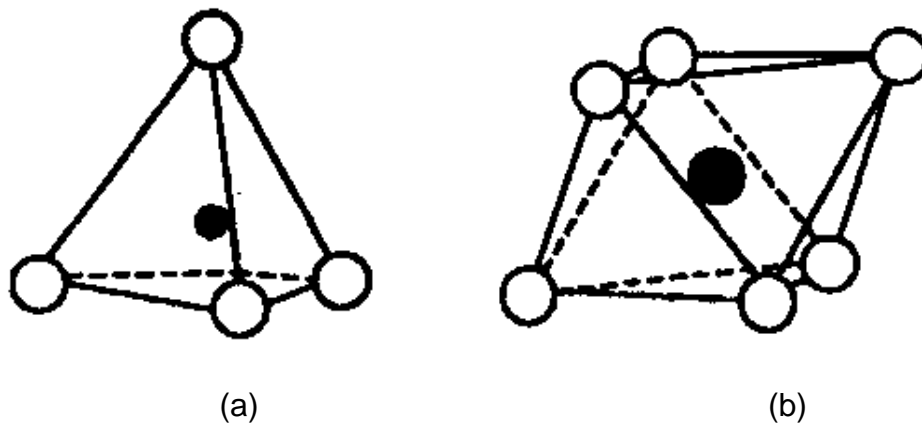


Figura 1.5 (a) Tetraedro de silicio y (b) octaedro de aluminio. Los oxígenos están ubicados en los vértices de las figuras y el catión en el interior del poliedro.

Las capas de tetraedros y octaedros se acoplan generando unidades, láminas, que al repetirse forman una estructura cristalina tal como se muestra en la figura 1.6.

Se ha encontrado experimentalmente que la caolinita puede jugar un papel importante en el control de características químicas de la materia que la contiene, dado su grado de cristalinidad, concentración de impurezas y distribución de partícula. Es importante mencionar que los materiales arcillosos que contienen una cantidad pequeña de caolinita presentan mejores propiedades mecánicas, alta plasticidad y menor resistencia a la cocción [2].

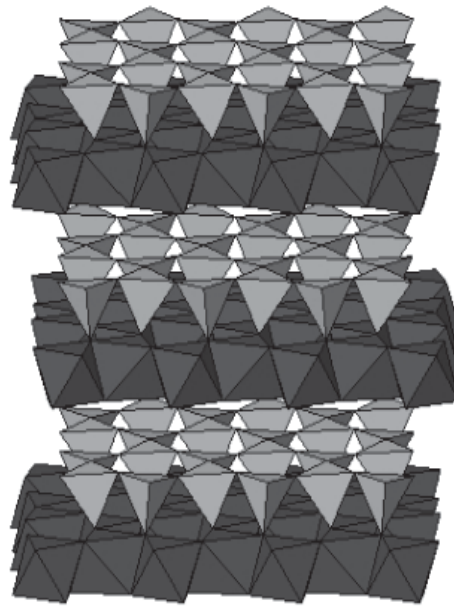


Figura 1.6 Estructura laminar de la caolinita donde se ilustra la unión de capas tetraédricas y octaédricas [12]

La arena silíceas, que puede contener una apreciable cantidad de caolinita y que contiene principalmente sílice (cuarzo) y alúmina, es un material que potencialmente puede presentar diferentes funcionalidades a nivel industrial en aplicaciones que involucra al caolín, la sílice y/o la alúmina. El poder determinar nuevas posibilidades de uso de la arena silíceas requiere de su estudio más detallado, motivo que incentivó el interés en desarrollar esta investigación.

1.3 USOS DE LAS ARENAS SILÍCEAS

Si se le realiza un proceso de lavado y cribado a la arena silíceas, para obtener las partículas finas de la misma, se convierte en una materia prima importante, entre otras, para la producción de vidrio plano (float), hueco o artístico [13].

Indudablemente, los procesos que se le deban realizar a esta materia prima dependerán del uso que se le quiera dar. Por ejemplo, una arena que contenga menos del 0,03% de hierro se puede usar para fabricar vidrio blanco y transparente, además garantizando que ella presente una granulometría entre 0,1 y 0,4 mm y una humedad menor al 5%.

La arena silíceas se usa también en la fabricación de cerámica en general, fibra de vidrio, abrasivos, refractarios de no muy alta temperatura (debido a su alto punto de fusión), en las industrias químicas, y fundiciones o como ingrediente de relleno. La industria cerámica aprovecha la poca plasticidad de la arena silíceas para

reducir las pérdidas por secado y, simultáneamente, para reducir la ductilidad de la cerámica haciéndola más frágil. Se busca que la arena sílicea, de granulometría muy fina, sea lo más pura desde el punto de vista químico para evitar decoloraciones en las piezas. En el campo de la electrónica, la arena sílicea se utiliza para producir fibra de vidrio, específicamente de cables de fibra óptica, que se utiliza en la transmisión de datos [13]. Otra propiedad importante a tener en cuenta de la arena sílicea, es su naturaleza higroscópica, lo que permite su uso directo para combatir la humedad en lugares que se requiere que estén aislados.

1.4 RECOLECCIÓN DE LA MATERIA PRIMA

Para el desarrollo de esta investigación, la recolección de la arena de peña o sílicea a utilizar se realizó en las pequeñas minas cercanas al municipio de Sopó- Departamento de Cundinamarca y luego fue transportada al laboratorio del grupo de investigación CYTEMAC en la Universidad del Cauca, para someterla a procesos previamente planeados.

El proceso de acondicionamiento o adecuación de la arena fue importante ya que permitió contar con un material limpio al que se le se pudieron realizar los diferentes análisis propuestos, disminuyendo las posibilidades de obtener resultados erróneos.



Figura 1.7 Muestra de arena sílicea molida y tamizada

La adecuación del material inició eliminando de manera manual la materia orgánica gruesa no útil. A continuación se expuso al sol, durante siete días para reducir su humedad. Con el propósito de tener un material más uniforme, tanto en tamaño de partícula como en distribución de tamaño de partícula, se utilizaron dos procesos, el primero consistió en romper las rocas grandes utilizando un molino a bolas (bolas de zirconia de 1 cm y 0.7 cm de diámetro) durante tres días, y el segundo consistió en el uso de un tamiz con malla de 150 μm para obtener un polvo cerámico más uniforme y con el menor tamaño de partícula posible. En la figura 1.7 se muestra el sólido que se obtuvo al finalizar este proceso.

1.5 CARACTERIZACIÓN DE LA ARENA SILÍCEA

Debido a las diferentes aplicaciones que se le puede dar a esta materia prima, es necesario determinar más cuidadosamente algunas de sus características. Para ello, la arena fue caracterizada utilizando diferentes técnicas que permitieron un estudio detallado de su composición estructural, las diferentes fases cristalinas que contenía, el tamaño y la morfología de sus partículas, así como su actividad superficial. Obtenido el material limpio, se procedió a su caracterización.

1.5.1 Espectroscopía IR (FTIR)

Esta técnica fue utilizada para determinar los diferentes grupos funcionales que se encuentran presentes en las muestras de interés con base en la arena de peña. Para ello se utilizó el equipo Nicolet IR200, que se encuentra en el Laboratorio de Catálisis del Departamento de Química de la Universidad del Cauca. Las muestras se conformaron mezclando una pequeña cantidad del material de interés con KBr. Finalmente las pastillas obtenidas se colocaron en el portamuestras del equipo, permitiendo obtener los espectros de interés.

Para un análisis más cuidadoso de los espectros obtenidos se utilizó un proceso de deconvolución, aplicándolo a ciertas regiones de interés en el espectro, haciendo uso de funciones Gaussianas; esta metodología permitió determinar las bandas fundamentales que conforman estas regiones y a las que se le asignaron los posibles grupos funcionales presentes en las muestras. Este proceso se realizó utilizando el programa computacional Fityk 0.8.6 (Marcin Wojdyr).

En la figura 1.8 se muestra el espectro IR característico de la arena de peña utilizada para el presente estudio donde se observan las bandas más características de esta materia prima y en la tabla 1.1 se indica la asignación de grupos funcionales más relevantes a las bandas más representativas, reportadas en la literatura, que se encuentran típicamente en los espectros IR de la arena.

Tabla 1.1 Bandas más representativas de los espectros IR estudiados y sus correspondientes grupos funcionales [14-19].

Bandas (cm ⁻¹)	Grupos funcionales
3695	Estiramiento de los grupos OH [14]
3656	Estiramiento de los grupos OH
3629	Estiramiento de los grupos OH
3420	Estiramiento de los grupos H-O-H, Agua absorbida [15]
2920	Estiramiento de los grupos C-H [15]
1154	Estructuras tridimensionales de Si-O-Si
1079	Estiramiento de Si-O [15]. Cadenas de silicatos
1030	Estiramiento de Si-O. Anillos de silicatos
1008	Estiramiento de los grupos Si-O [15]
910	Deformación de OH enlazados con Al
795	Estiramiento de los grupos Al-Mg-OH [16]
787	Si-O Tensión del cuerpo y del silicio [19]
756	Flexión de Si-O
693	Estiramiento de Si-O y Si-O-Al [19]
532	Deformación de Si-O-Al
471	Flexión de Si-O-Si

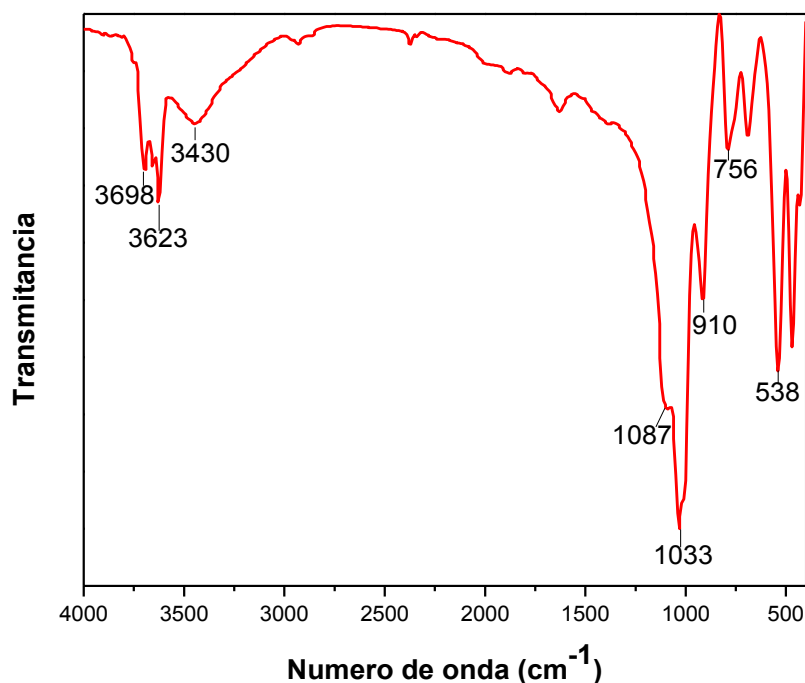


Figura 1.8 Espectro IR general de la arena de peña o sílicea.

Las bandas más representativas que aparecen en el espectro IR de la figura 1.8 corresponden a modos vibracionales de los grupos funcionales de la sílice (1087cm^{-1} , 1033 cm^{-1} , 538 cm^{-1}) y de los aluminosilicatos, especialmente de la caolinita (3629 cm^{-1} , 3698 cm^{-1}).

Para realizar una adecuada deconvolución del espectro IR de la figura 1.8, se definieron 3 zonas de interés en las que se encuentran los grupos funcionales más relevantes y a los cuales se le hará un seguimiento más cuidadoso. Las tres zonas son aquellas que se encuentran entre $4000\text{ y }2800\text{ cm}^{-1}$, $1200\text{ y }830\text{ cm}^{-1}$ y $830\text{ y }400\text{ cm}^{-1}$.

En la figura 1.9 se ilustra el resultado de la deconvolución del espectro entre $4000\text{ y }2800\text{ cm}^{-1}$ donde se destacan dos bandas intensas, muy unidas, que se podrían asociar a los enlaces característicos de la caolinita ($3630\text{ y }3700\text{ cm}^{-1}$). Estas bandas corresponderían, según la tabla 1.1, a modos vibracionales de deformación de enlaces asociados al OH [14], los cuales son característicos de los aluminosilicatos.

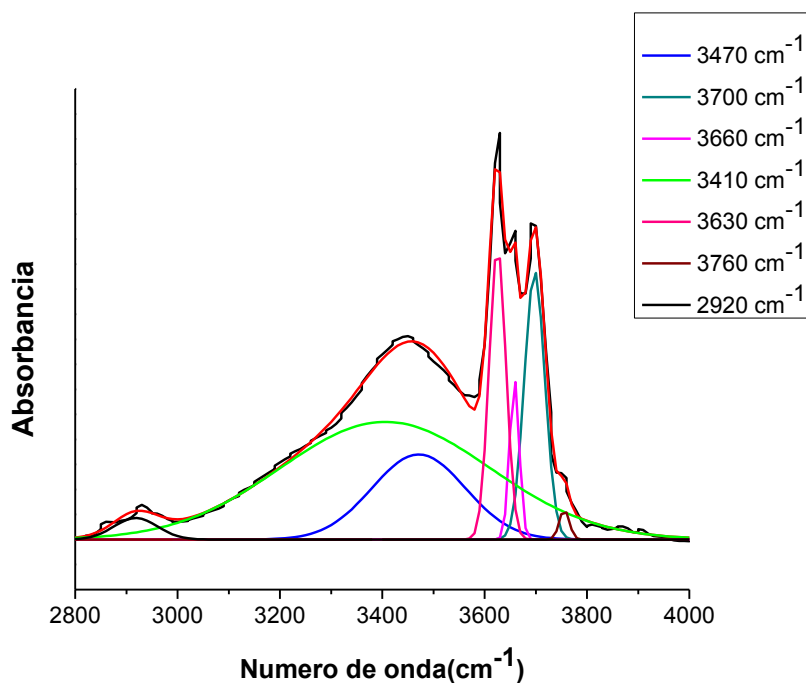


Figura 1.9 Deconvolución del espectro IR característico de la arena de peña, de la zona entre $4000\text{ y }2800\text{ cm}^{-1}$

Por otro lado, se realizó la deconvolución del rango del espectro IR entre $1200\text{ y }830\text{ cm}^{-1}$, zona en la cual aparecen bandas que se asocian al enlace Si-O. Según lo que se indica en la tabla 1.1, las bandas ubicadas a $1010\text{ y }1030\text{ cm}^{-1}$, figura

1.10, podrían corresponder a enlaces Si-O-Si en forma de anillos [17], y la de 1050 cm^{-1} a enlaces tipo cadena; la presencia de bandas a 1110 y 1154 cm^{-1} , podrían indicar que los enlaces Si-O han conformado estructuras tridimensionales tipo cuarzo.

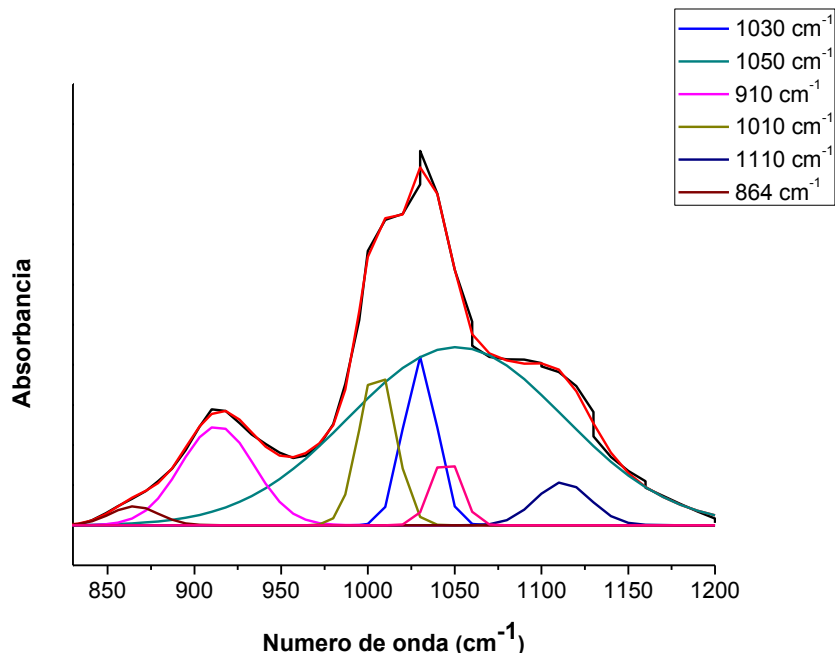


Figura 1.10 Deconvolución del espectro IR característico de la arena de peña, de la zona entre 1200 y 830 cm^{-1}

Una banda relacionada con los enlaces que contienen Al se presenta con un intensidad apreciable a los 910 cm^{-1} , tal como se observa en la tabla 1.1 y en la figura 1.10; esta banda corresponde al modo vibracional de deformación del OH enlazado con el Al y es de gran utilidad considerar su evolución, posición e intensidad, cuando se está interesado en el cambio coordinativo del aluminio y su hidrólisis.

En la figura 1.11 se muestra el resultado de la deconvolución realizada a la región del espectro IR entre 400 y 830 cm^{-1} y en ella se observan varias bandas relacionadas con enlaces que contienen al Si, ver tabla 1.1, estas se ubican a 471, 694 y 764 cm^{-1} . También se aprecian en la figura 1.11 bandas que corresponden a enlaces con Al, por ejemplo las bandas ubicadas a 532 y 795 cm^{-1} (ver tabla 1.1 y figura 1.11). Esta última banda indica la presencia de impurezas en la muestra relacionados a aluminosilicatos.

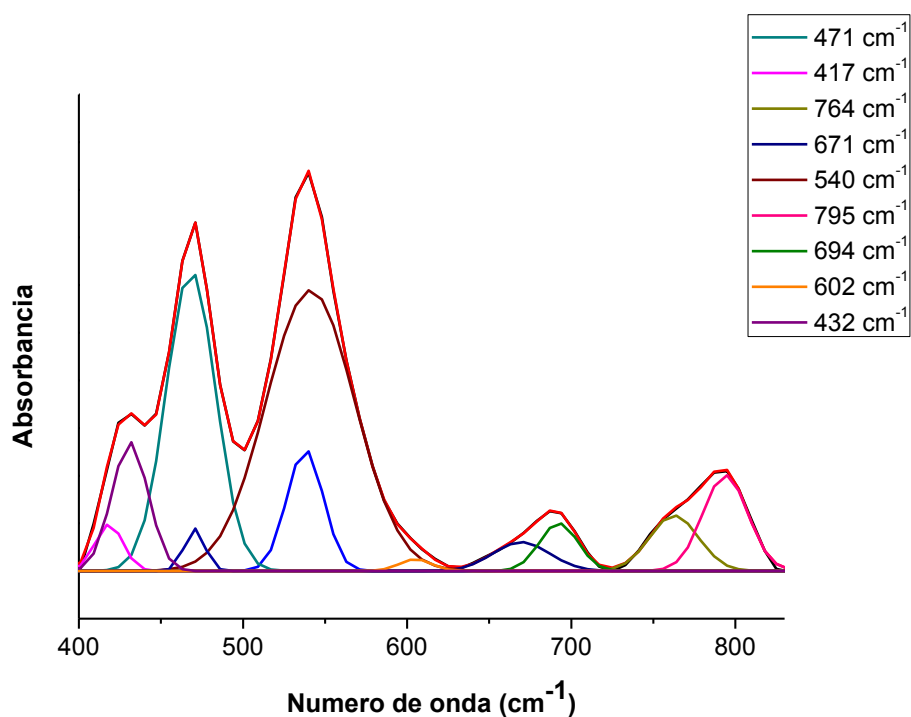


Figura 1.11 Deconvolución del espectro IR general de la arena de peña para la zona entre 830 y 400 cm^{-1}

Los anteriores datos obtenidos del análisis con espectroscopía IR de la arena de peña, son importantes ya que permiten tener información sobre la composición estructural y química. Sin embargo existen otras técnicas que permiten complementar y ampliar esta información, resultados que se muestran a continuación.

1.5.2 Difracción de rayos X (DRX)

Por medio de esta técnica de análisis fue posible conocer las diferentes fases cristalinas presentes en las muestras analizadas. Esta caracterización fue realizada utilizando un difractómetro Bruker, con radiación $K\alpha$ de ánodo de cobre (1.54056\AA), haciendo un barrido entre 20° y 100° , en pasos de $0.02^\circ/\text{min}$. Este proceso se desarrolló en el Instituto de Química de la Universidad de Brasilia gracias a la colaboración del estudiante de maestría Rodrigo Muñoz. Los análisis de los difractogramas se realizaron utilizando el software Crystallographica Search-Match y la base de datos PDF2 del International Center for Diffraction Data.

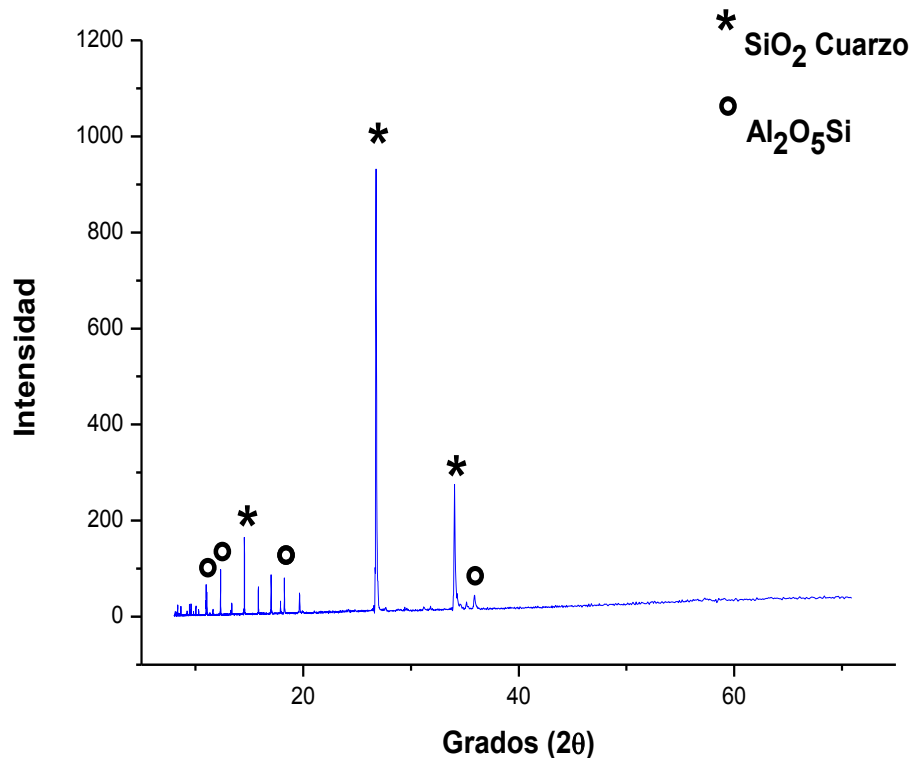


Figura 1.12 Difractograma correspondiente a una muestra de arena de peña

En la figura 1.12 se muestra el difractograma correspondiente a la arena de peña estudiada. La fase cristalina más importante fue una de SiO_2 , cuarzo (PDF 96-900-9667). También se aprecian picos representativos a los correspondientes a la fase la caolinita (PDF 96-101-0330).

1.5.3 Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Utilizando esta técnica fue posible conocer la morfología, distribución de tamaño y el tamaño de las partículas de la arena de peña, y a partir de esta información se determinaron los procesos que se deberían realizar, por ejemplo molienda, en la transformación de esta materia prima a un material alternativo que podría ser usado en algunos diferentes procesos industriales, específicamente como material reforzante de las bandas de caucho. El equipo utilizado para este estudio fue un microscopio electrónico marca Joel JEM1200EX, el cual se encuentra en la unidad de Microscopía Electrónica de la Universidad del Cauca.

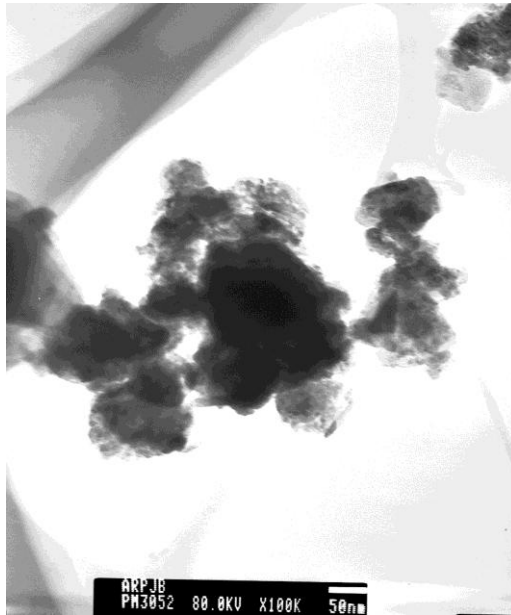


Figura 1.13 Micrografía obtenida con MET de una muestra de arena de peña.

La fotografía de la figura 1.13 muestra un tamaño de partículas en el orden de los nanómetros (alrededor de 200 nm) en cuyas superficies se presenta una rugosidad bastante notoria. Además, en la figura 1.12 se observa que las partículas tienen una distribución muy pequeña, presentando una adecuada uniformidad entre ellas, aunque también se observan algunos aglomerados, que podrían romperse utilizando un proceso de molienda adicional.

1.5.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La microscopía electrónica de transmisión MET da información sobre el tamaño y la forma de las partículas primarias, pero no brinda información sobre los aglomerados y agregados que existían en la muestra, para ello se utilizó la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Este análisis fue realizado utilizando un microscopio electrónico de barrido marca Jeol modelo JSM 6490 LV y el recubrimiento de las muestras con oro se realizó usando un equipo marca Denton Vacuum modelo Desk IV. Este análisis se llevó a cabo en el Departamento de Ciencias de Materiales de la Universidad del Valle y algunos de los resultados se muestran en la figura 1.13.

Como era de esperar la arena presentó un rango amplio de tamaño de partícula, partículas primarias y aglomerados, que van desde el orden de los nanómetros hasta alrededor de los 200 μm (ver figura 1.13) Observando más cuidadosamente

las figuras 1.13 (c) y 1.13 (d) se ven los bordes rugosos de las partículas así como las estructuras planares o laminares, características de estos materiales.

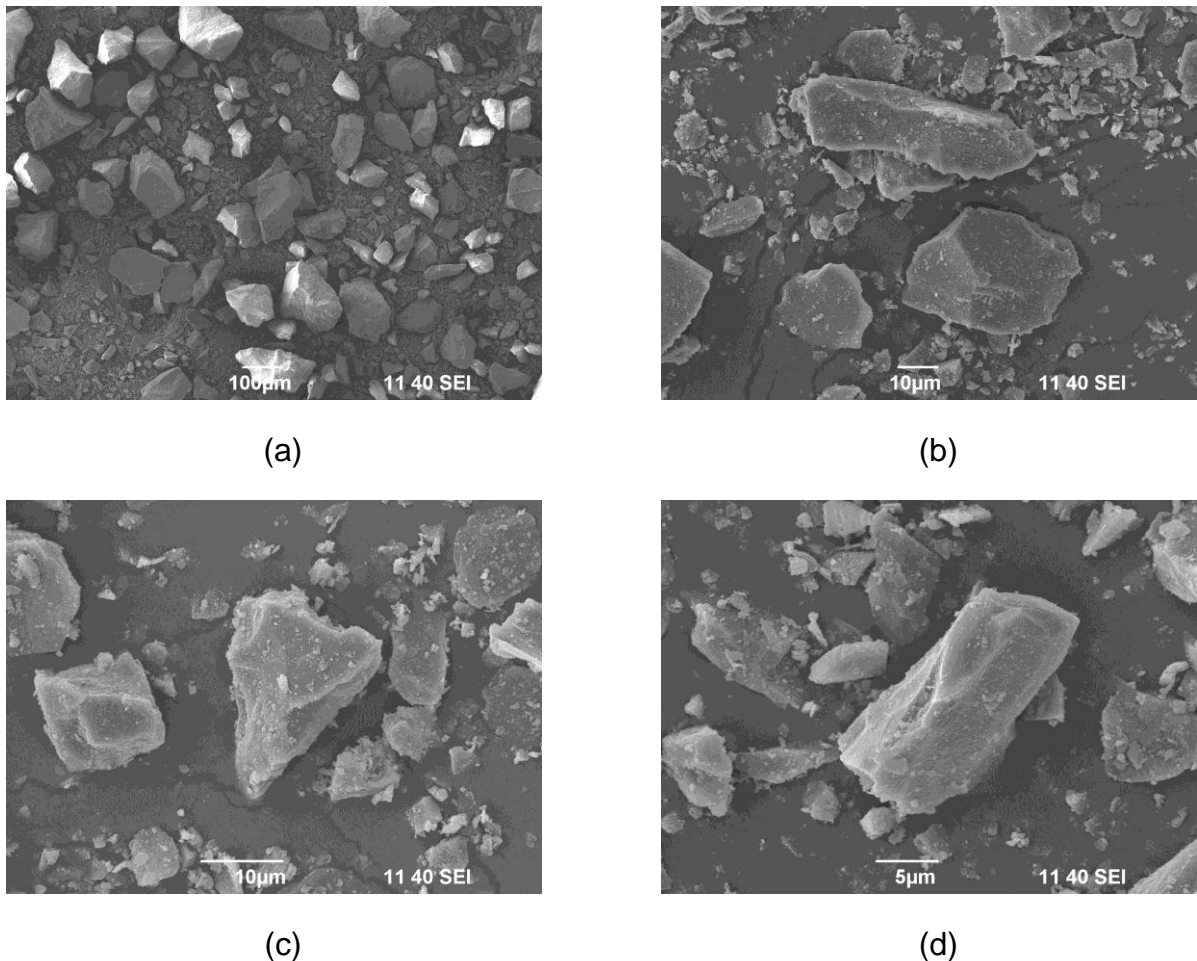


Figura 1.14 Micrografías obtenidas con MEB de una muestra de arena de peña a diferentes aumentos, (a) 100X, (b) 1000X, (c) 2000X y (d) 3000X.

1.5.5 Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)

Esta técnica, que está anexa al equipo de MEB (sonda química), se usó para identificar la composición elemental de las muestras de arena de peña. Ésta técnica se encuentra integrada al microscopio electrónico de barrido (MEB) utilizado para obtener los resultados anteriores y se aprovechó la energía característica de los rayos X emitidos por la muestra en el MEB, debido a las interacciones del haz de electrones del microscopio con el material [18]. El microanálisis EDS se realizó utilizando la microsonda marca Oxford Instruments, modelo INCA PentaFEDx3, que se encuentra en el Departamento de Ciencia de los Materiales de la Universidad del Valle. En la figura 1.14 se muestra el sólido que se analizó, indicando las zonas

donde se realizó el análisis químico elemental de la misma y en la tabla 1.2 se dan los resultados de composición obtenidos para la muestra.

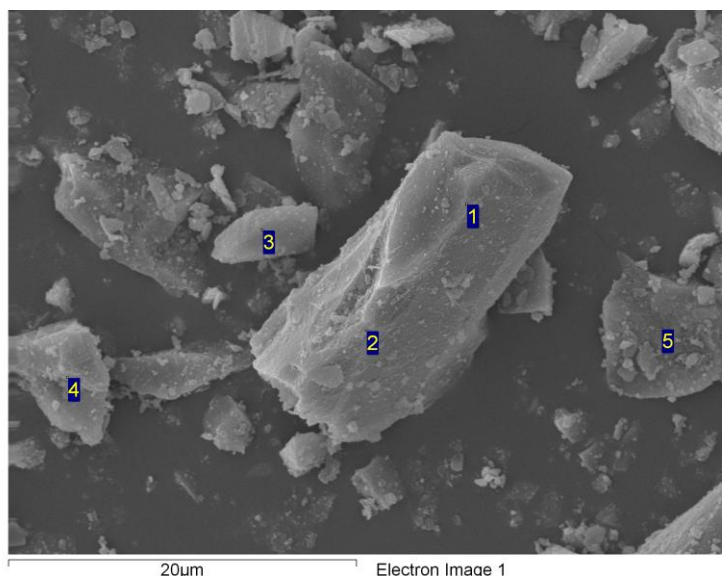


Figura 1.15 Micrografía tomada con el MEB a 3000X donde se indican las zonas en las que se realizó el análisis EDS de una muestra de arena de peña.

Tabla 1.2. Resultados de EDS obtenidos para una muestra de arena de peña (ARP)

Zona	Concentración atómica (%)			
	Carbono	Oxígeno	Aluminio	Silicio
1	30.87	44.07		25.06
2	16.90	41.55		41.54
3	23.19	39.59		37.22
4	19.75	52.13		28.12
5	18.13	42.29	1.57	38.01
Promedio	21.77	43.93	1.57	33.99

En la figura 1.14 se indican las 5 zonas del material que se designaron para determinar el porcentaje de concentración de este. En la tabla 1.2 se resumen los resultados obtenidos y ellos muestran que el aluminio no está presente en todas las zonas analizadas del material, lo que verifica la pequeña cantidad de aluminosilicatos existentes en la muestra, tal como lo indicaron los resultados de DRX (figura 1.12). Contrario a esto, el silicio se presenta una concentración promedio de 33.99% de todas las zonas analizadas, reiterando los resultados obtenidos con Espectroscopía

IR y DRX. Cabe aclarar que este análisis de EDS solo permite determinar la concentración de los elementos más importantes presentes en la arena de peña.

1.5.6 Superficie Específica (BET)

Esta técnica es muy útil para esta investigación ya que permite determinar el valor del área superficial que presentan las partículas del material, en este caso la arena de peña o sílicea; el valor de este parámetro permite determinar cuánta actividad superficial que presenta el material. Este valor es importante para el presente proyecto ya que se relaciona directamente con una mayor o menor adherencia con otros materiales. Para este análisis se utilizó el método de absorción de Nitrógeno empleando para ello el equipo ASAP 2020 V3.02 de la Universidad de Federal de Sao Carlos-Brasil.

El valor de superficie específica obtenido para la muestra de arena de peña analizada fue de $0.8900 \pm 0.0256 \text{ m}^2/\text{g}$, valor que indica que las partículas de esta arena sílicea tienen baja reactividad superficial si se compara con el valor de la sílice que se utiliza comúnmente como material reforzante en muchos procesos industriales, el cual es de $180 \text{ m}^2/\text{g}$. Esto indica que la arena tiene mínimas posibilidades para combinarse con otros materiales, además de no presentar las características requeridas, como material reforzante en la fabricación de bandas transportadoras. Este fue un punto de partida para otros procesos que se le realizaron a la arena de peña con el fin de mejorar su reactividad, entre ellos se encuentran los tratamientos térmicos y químicos que buscaban obtener en las muestras un re-ordenamiento estructural tanto para favorecer los ambientes coordinativos tetraédricos como para aumentar el valor de superficie específica y mejorar las características de la arena de peña y convertirlo en un material atractivo a nivel industrial, concretamente como “filler” o relleno de las bandas de caucho, como se mostrará en el capítulo 3.

1.6 CONCLUSIONES PREVIAS

La caracterización realizada a la arena de peña o sílicea, cuyos resultados importantes se indicaron en este capítulo, lleva a concluir lo siguiente:

1. Es evidente que la arena de peña contiene una gran cantidad de silicio, como cuarzo principalmente, y una apreciable cantidad de aluminosilicatos, como caolinita. Esto se hizo evidente tanto en los espectros IR como en los Difractogramas.
2. Debido al alto porcentaje de sílice que presenta la arena de peña estudiada (33.99%), es posible considerar diferentes posibilidades de uso a nivel industrial, como material reforzante. Sin embargo es necesario realizarle algunos tratamientos a esta arena para propiciarle nuevas características estructurales, a través del

desarrollo de reacciones de deshidroxilación por ejemplo, y además obtener un material con menos impurezas.

3. Es importante tener en cuenta que la arena presenta una amplia distribución de partículas, desde muy pequeñas, hasta grandes aglomerados como se observa en los resultados de MET y MEB. Es necesario, por lo tanto, realizar un proceso de molienda que permita reducir el tamaño de las partículas grandes y, así mejorar el área superficial de la muestra, propiedad importante si se consideran sus usos industriales.

1.7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Mendoza H., Baron A., Parra C. "Caracterización composicional de sílice de Ramiriquí Boyacá". Scientia et Technica Año XIII. Universidad tecnológica de Pereira, vol 36, p: 647-651, (2007).

[2] Bernal, I., H. Cabezas, C. Espitia, J. Mojica & J. Quintero. "Análisis próximo de arcillas para cerámica", Rev. Acad. Colomb. Cienc, Vol 27, p: 569-578, (2003).

[3] Hernandez, J. P., Proyecto para la creación de una empresa. Bogotá, Colombia. Trabajo de Grado. Universidad EAN, 2011.

[4] Carranza R., Duffo G. y Farina S. "Química de la degradación de los materiales". Degradación de vidrios y cerámicos, Capítulo 4, Ed. INET, (2010).

[5] R. H. Bennett, M. H. Hulbert. "Clay Microstructure". Published by D. Reidel Publishing Company. P: 6-13, 27-36, (1986).

[6] De la Torres E., Cando M., Guevara A. "Desarrollo y caracterización de caolines modificados para aplicaciones industriales". Departamento de metalurgia extractiva. Revista Politécnica, vol. 1(1), p: 8-13, (2008).

[7] Programa de clases auxiliares. *Mineralogía de silicatos (nesosilicatos)*. GL45B. Otoño 2004.

[8] Piedras decorativas, Caolín. Secretaría de Economía de la Republica de México. www.piedrasdecorativas.cl/caolin. (Febrero 2012).

[9] Y.-H. Wang, W.-K. Siu. "Structure characteristics and mechanical properties of kaolinita soils. Surface charges and structural characterizations", Can. Geotech. J., vol. 43, p: 587-600, (2007).

[10] Torres J., Mejía R. "Influencia de la composición mineralógica de los caolines sobre el desempeño de morteros adicionados con MK". Medellín, DYNA, Vol. LXXIV , p: 61-67, (2007)

- [11] Giese R F. "Kaolin Minerals, Structures and Stabilities", Nueva York, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Vol. XIX, p: 29-66, (1988).
- [12] Varga G. "The structure of Kaolinite and metakaolinite", Constantine the Philosopher University. Materiales de construcción, número 1, vol. LIX, p: 6-9, (2007).
- [13] <http://www.rhewum.com/es/Arena-silicea-12-18.html>/Arena sílicea-Materiales, junio de 2011.
- [14] R. L. Frost et al. "Modification of kaolinite surfaces through mechanochemical treatment, a mid-IR and near-IR spectroscopic study". Spectrochimica Acta Part A., vol LVIII, p: 2849-2859, (2007).
- [15] Bhaskar J. Saikia, Gopalakrishnarao Parthasarathy, Fourier Transform Infrared Spectroscopic Characterization of Kaolinite from Assam and Meghalaya, Northeastern India. J. Mod. Phys, vol I, p: 206-210, (2010).
- [16] Panda A. K. et al. "Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay". Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, p: 98-104, (2010).
- [17] Mozgawa W. y Sitarz M. "Vibrational spectra of aluminosilicate ring structures". Journal of Molecular Structure, p: 273-279, (2002).
- [18] Márquez A. "Crecimiento y caracterización de películas delgadas ferroeléctricas de $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ por la técnica de RF-Sputtering". Tesis de maestría. Centro de investigación en ciencia aplicada y tecnología avanzada, unidad Altamira. Instituto Politécnico Nacional. Tamaulipas, (2005).
- [19] Muñoz R. A. et. al. "Caracterización fisicoquímica de arcillas del municipio de Guapi- Costa pacífica caucana (Colombia)", Rev. Acad. Colomb.Cienc., vol 31, p: 537-544, (2007).

CAPÍTULO 2

ADECUACIÓN DE LAS ARENAS SILÍCEAS PARA MEJORAR SU FUNCIONALIDAD

2.1 INTRODUCCIÓN

En el capítulo anterior se comprobó que la arena de peña contenía una gran cantidad de SiO_2 acompañado de diferentes impurezas, material que puede ser considerado en procesos industriales como materia prima básica en la fabricación de diferentes productos. Sin embargo, esta materia prima existe en la naturaleza como una mezcla aluminosilicatos y sílice, es decir, que no es un material puro y su uso depende de los tratamientos que se le realice para adecuarlo a los requerimientos industriales.

Pensando en obtener un material puro, en el que el SiO_2 predomine en la composición estructural, a la arena de peña se le realizaron diferentes tratamientos que permitieron disminuir las impurezas y modificar una gran cantidad de los ambientes coordinativos octaédricos del aluminio por ambientes coordinativos tetraédricos propios del silicio. Todos estos procedimientos se realizaron considerando el interés de obtener una materia prima que permitiera el reemplazo de la sílice por la arena silíceas en la conformación de ciertos productos, específicamente en la fabricación de bandas de caucho de la empresa ICOBANDAS S.A. Para lograr este objetivo se realizaron procesos para aumentar ambientes coordinativos tetraédricos propios de los enlaces Si-O, disminuir el tamaño de partícula, incorporar grupos sulfatos en la superficie de las partículas y para aumentar el área superficial de estas (activación superficial).

2.2 EFECTO DEL TRATAMIENTO TÉRMICO

2.2.1 Procedimiento experimental

La arena de peña se sometió a un programa de calentamiento utilizando uno de los hornos con los que cuenta el laboratorio del grupo de investigación CYTEMAC; este calentamiento se realizó utilizando el programa que se indica en la figura 2.1.

La parte 1 del programa de calentamiento, figura 2.1, corresponde a la primera temperatura, 200°C , a la que se sometió el material durante 30 minutos, con el objetivo de eliminar principalmente el agua que aún estaba presente en la arena, y dar inicio a las reacciones de deshidroxilación y las de oxidación de la fase orgánica que pueda existir en el sólido. La velocidad de calentamiento utilizada fue de $3^\circ\text{C}/\text{min}$.

La parte 2 se refiere a las temperaturas a las que se sometieron las muestras de la arena, entre 300 y 900°C durante seis horas para generar los cambios estructurales que se requieren en el material, para hacerlo apto a los

requerimientos industriales, entre ellos la transición de fase caolín-metacaolín, en el aluminosilicato presente.

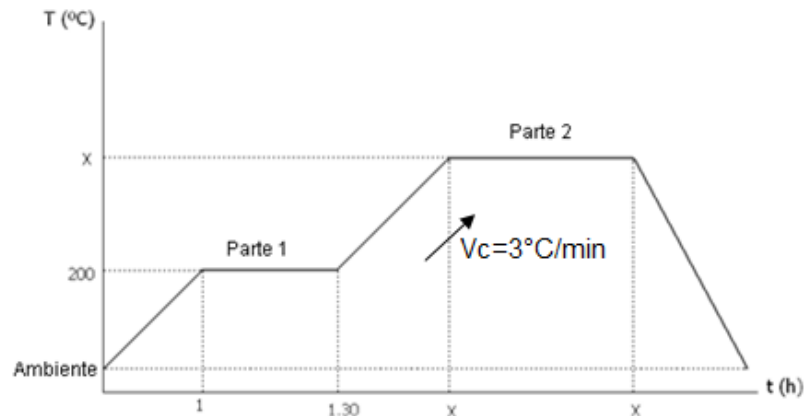


Figura 2.1. Curva de calentamiento de la arena silícea. Vc: Velocidad de calentamiento

Es importante tener en cuenta que este tratamiento térmico favoreció de manera apreciable el cambio del ambiente coordinativo del aluminio, de octaédrico a tetraédrico, desplazando a los silicios que inicialmente estaban en estos sitios tetraédricos y generando un desbalance local de carga.

Tratadas las muestras a las diferentes temperaturas propuestas, se procedió a caracterizarlas con espectroscopía IR [1], utilizando el espectrómetro Termo Nicolet IR 200, y se analizaron los espectros obtenidos con más detalle utilizando el proceso de deconvolución, tal como se hizo en el capítulo 1. Es importante destacar que en este capítulo se estudiaron los cambios que presentaron las muestras de la arena de peña tratadas a diferentes temperaturas, teniendo en cuenta la evolución de las bandas asociadas a los grupos funcionales de interés: enlaces Si-O-Si, Al-OH-Si, Al-OH, Si-OH. Para ello se utilizó el concepto de área integrada (relación entre el área de la banda (A_b) de interés y el área total de la banda deconvolucionada (A_T)) para cada una de las bandas de interés.

Finalmente se graficó el valor de área integrada para cada banda de interés, en función de la temperatura de tratamiento. Adicional a éste análisis se realizaron otros estudios que complementaron los resultados de la espectroscopía IR, tales como: Difracción de Rayos X (DRX) para determinar las fases cristalinas presentes en las muestras, Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y Microscopía electrónica de barrido (MEB) junto con el análisis de Espectroscopía de energía dispersiva (EDS) para conocer la morfología, el tamaño y la composición elemental de las partículas de la arena tratada térmicamente.

2.2.2 Caracterización de la arena silícea tratada térmicamente

2.2.2.1 ESPECTROSCOPIA IR

En la figura 2.2 se presentan los espectros IR correspondientes a las muestras de arena de peña (ARP) sin ningún tratamiento y tratadas térmicamente a 300, 500, 550, 600, 700 y 900 °C. Se pueden apreciar los cambios en los grupos funcionales debido a la variación de la temperatura, resaltando los valores de número de onda correspondientes a los grupos funcionales relacionados con el silicio (1030, 756 y 471 cm^{-1}) y a la caolinita (3620 y 3695 cm^{-1}), ver tabla 1.1, grupos funcionales que presentaron los mayores cambios a medida que se incrementaba la temperatura. También se resaltan los enlaces relacionados con el aluminio con el fin de determinar su cambio de ambiente coordinativo octaédrico en la estructura del material debido al cambio de temperatura. Para ello se siguió la evolución de la banda a 532 cm^{-1} , la cual aparece en todos los espectros de las muestras tratadas a diferentes temperaturas. Los espectros de la arena sin ningún tratamiento se rotularon como ARP. Así mismo, los espectros de las muestras tratadas térmicamente a diferentes temperaturas, se rotularon utilizando el mismo nombre acompañado con el valor de la temperatura de tratamiento, así por ejemplo, la muestra de arena de peña tratada a 300 °C se rotuló como ARP300.

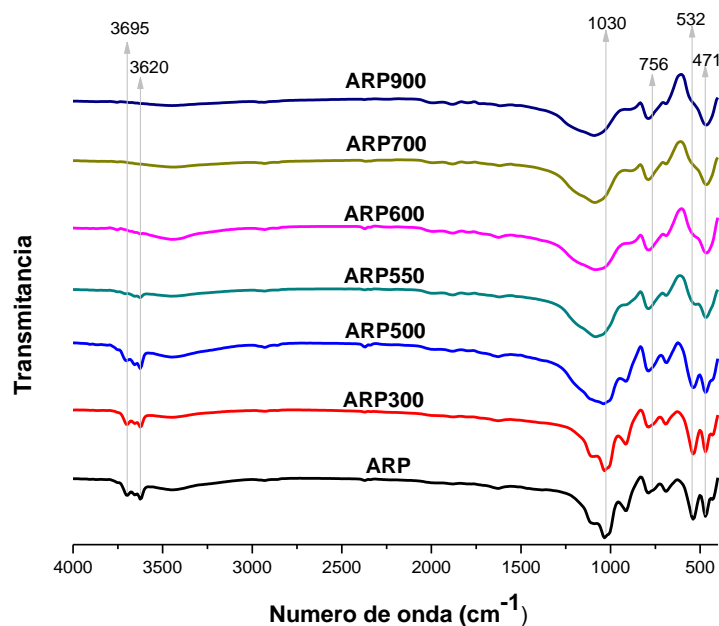


Figura 2.2. Comparación de los espectros generales correspondientes a las muestras de arena de peña, sin y con tratamientos a diferentes temperaturas.

Al igual que en el capítulo 1, se tomaron 3 intervalos de número de onda para realizar las deconvoluciones: entre $4000-2800\text{ cm}^{-1}$, $1200-830\text{ cm}^{-1}$ y $830-400\text{ cm}^{-1}$.

En la figura 2.3 se muestran los resultados obtenidos después de realizar este proceso, entre 4000 y 2800 cm^{-1} . Los cambios estructurales que se presentaron en el sólido al aumentar la temperatura se hacen evidentes observando las bandas de los espectros y que están asociadas a grupos funcionales; para analizarlos con más detalle, se realizaron las deconvoluciones de cada uno de los espectros obtenidos a diferentes temperaturas.

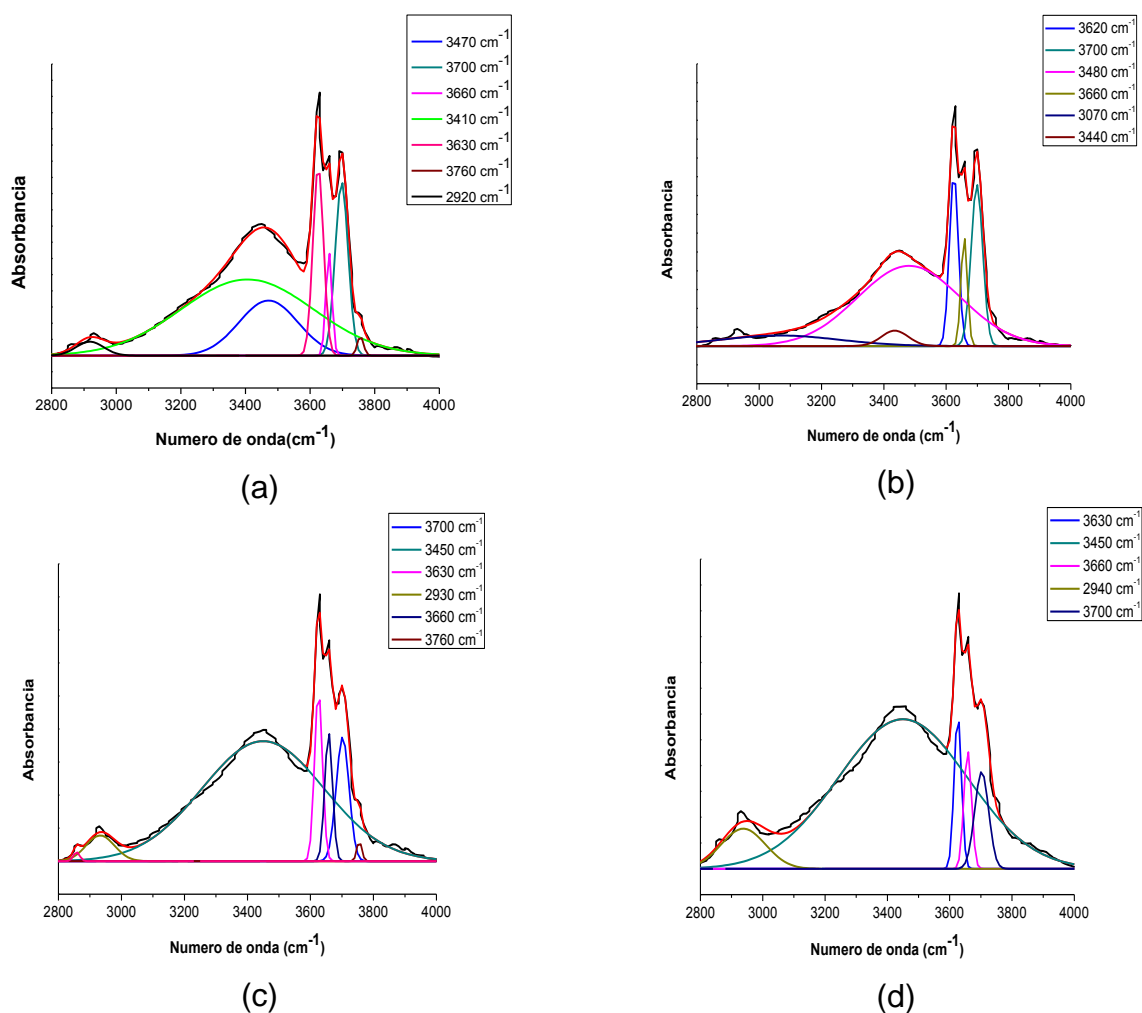
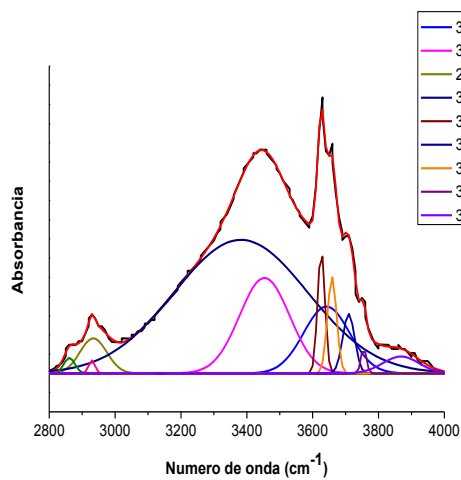
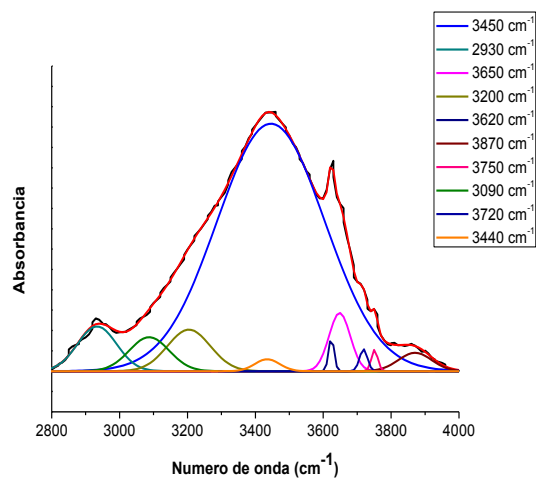


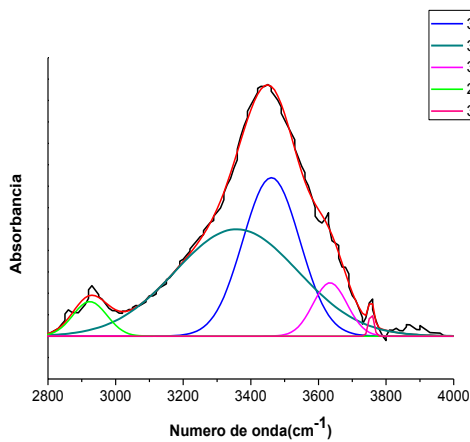
Figura 2.3 Deconvolución los espectros IR entre 4000 y 2800 cm^{-1} , correspondientes a muestras de arena de Peña sin ningún tratamiento (a), y a las tratadas térmicamente a: (b) 300°C , (c) 500°C , (d) 525°C



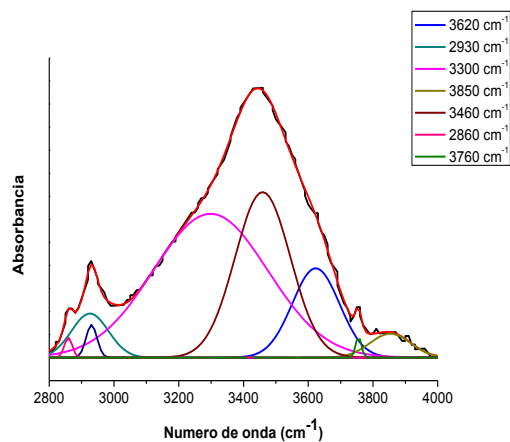
(e)



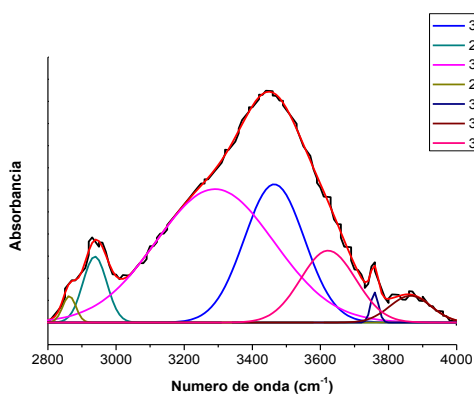
(f)



(g)



(h)



(i)

Figura 2.3 (Continuación) Deconvolución los espectros IR entre 4000 y 2800 cm^{-1} , correspondientes a muestras de arena de peña tratadas térmicamente a: (e) 550°C, (f) 575°C, (g) 600°C, (h) 700°C y (i) 900°C

Como se observa en la figura 2.3, a medida que se incrementó la temperatura se presentaron cambios apreciables en las bandas más representativas en la deconvolución de los espectros. La figura 2.3(a) se tomó como referente ya que corresponde a la deconvolución de una muestra de arena de peña sin tratamiento térmico.

En las figuras 2.3(a) y 2.3(b) se evidencian tres bandas importantes que están unidas y aparecen entre 3600 y 3700 cm^{-1} , las cuales corresponden al aluminosilicato más abundante en la arena, la caolinita, presentándose sus bandas características a 3620, 3660 y 3700 cm^{-1} [2, 3], valores de número de onda muy cercanos a los que aparecen en la literatura, ver tabla 1.1.

A medida que se aumentaba la temperatura, las reacciones de deshidroxilación comenzaron a ocurrir, reduciendo principalmente los ambientes coordinativos octaédricos del aluminio en la estructura, es decir, los grupos OH que se encontraban en el entorno de coordinación del Al^{3+} . Al incrementarse la temperatura, empezaron a “desenlazarse” de las estructuras octaédricas y a favorecer las siguientes reacciones de deshidroxilación [4]:



Esta formación de agua explicaría el aumento del tamaño de las bandas ubicadas entre 3350 y 3450 cm^{-1} en las deconvoluciones, figuras 2.3 (c) a 2.3 (i), bandas que corresponden a los modos vibracionales de estiramiento de OH y agua absorbida, (ver tabla 1.1) [2]. Lo que indican las ecuaciones 2.1 y 2.2, es la deslocalización de los protones de los hidroxilos y su posterior difusión en búsqueda de otro hidroxilo, proceso denominado proton “hopping”; de esta manera se forman las moléculas de agua en la superficie de la estructura del material [5].

En la figura 2.4 se muestran los resultados de la deconvolución de los espectro IR, entre 1200 y 830 cm^{-1} , correspondientes a las muestras de interés. Este rango contiene la mayor cantidad de bandas que se pueden asociar a los grupos funcionales de la sílice. Como se mencionó en el capítulo 1, numeral 1.2, los silicatos pueden presentar deferentes conformaciones estructurales, sin embargo son tres las que se presentan en el material en estudio: anillos, cadenas y estructuras tridimensionales, cada una de la cuales están representadas por bandas en las gráficas de la figura 2.4 que van cambiando a medida que la temperatura se incrementa.

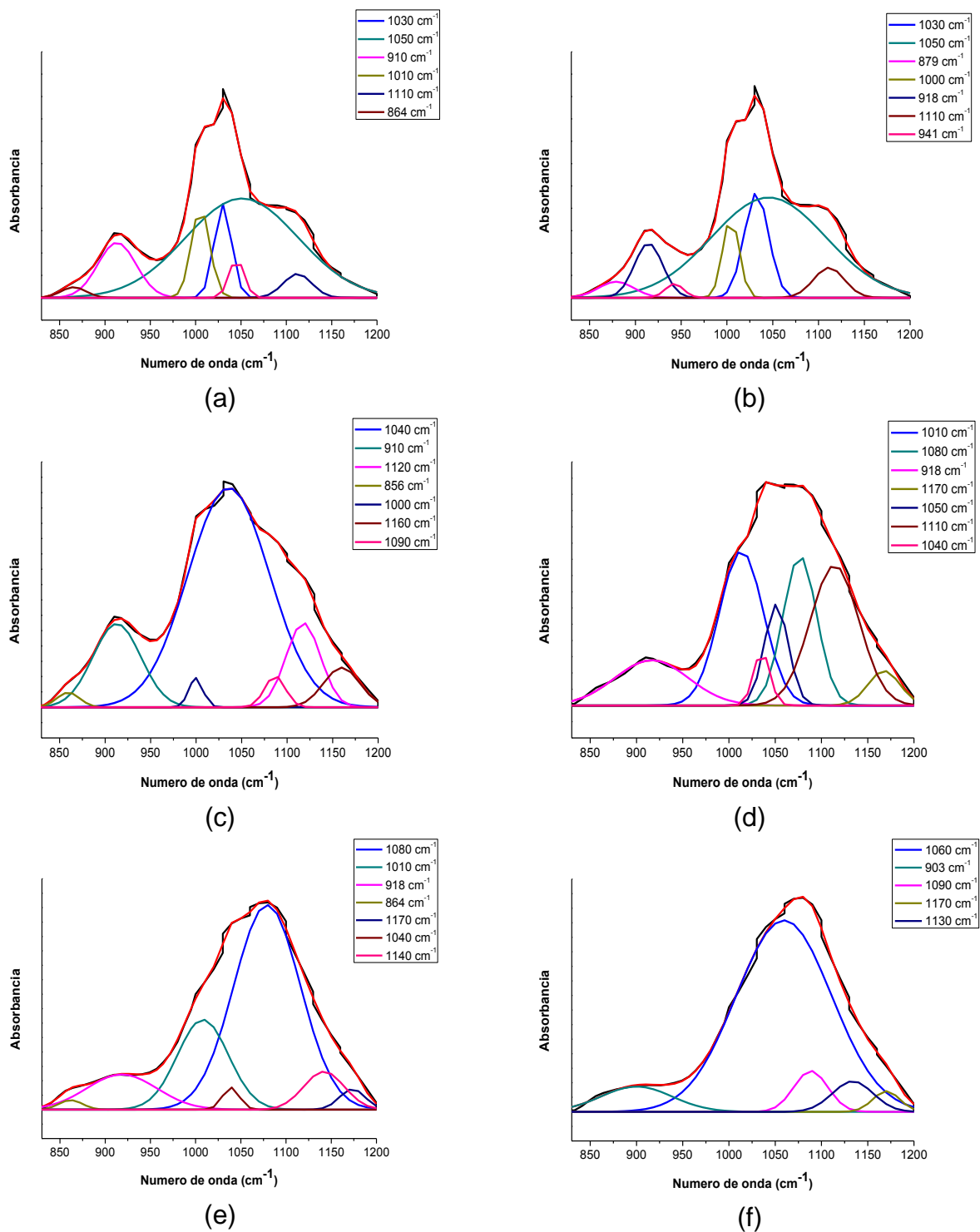


Figura 2.4 Deconvolución de los espectros IR entre 1200 y 830 cm⁻¹, correspondientes a muestras de arena de peña sin ningún tratamiento (a) y tratadas térmicamente a: (b) 300°C, (c) 500°C, (d) 525°C, (e) 550°C, (f) 575°C

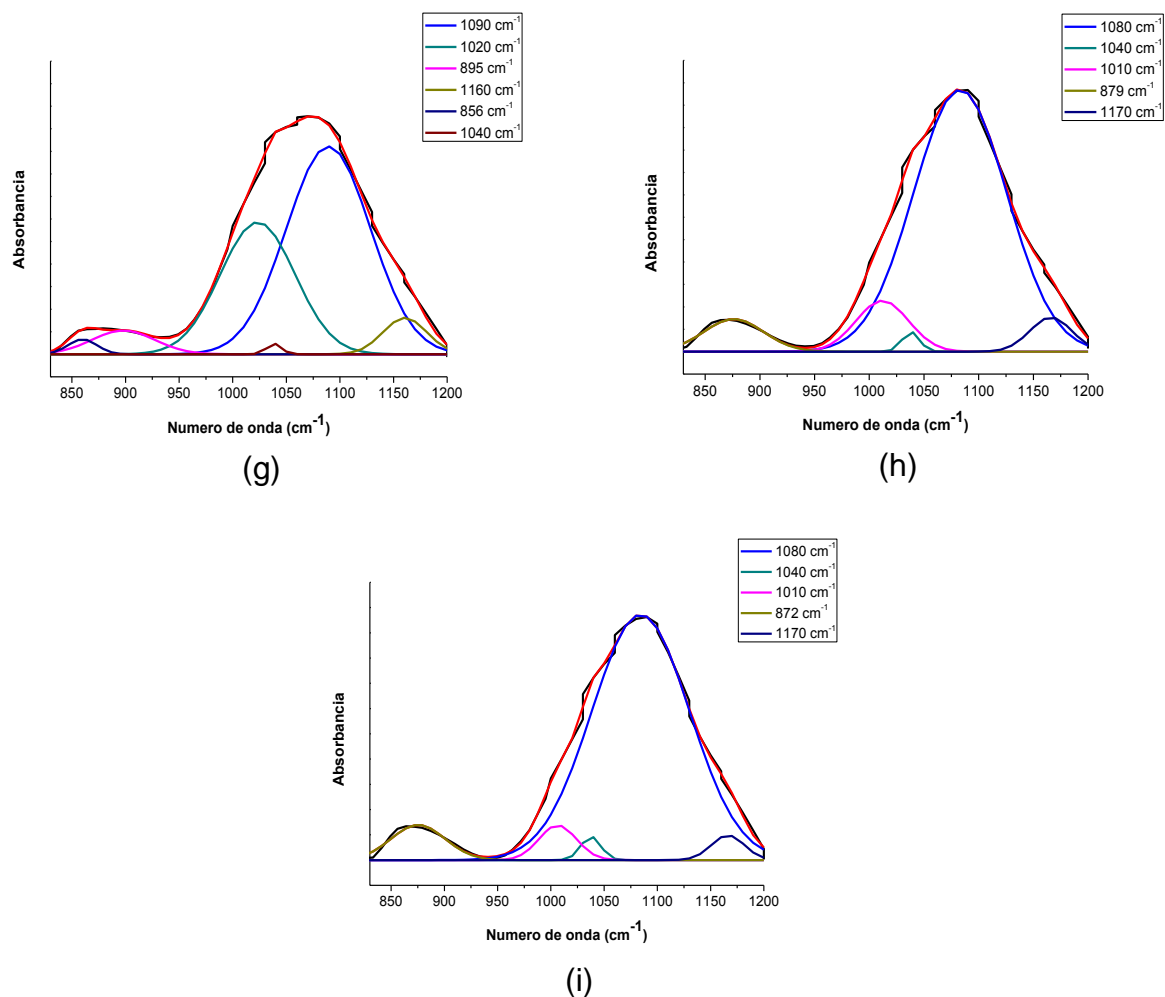


Figura 2.4 (Continuación) Deconvolución de los espectros IR entre 1200 y 830 cm^{-1} , correspondientes a muestras de arena de peña tratadas térmicamente a: (g) 600°C, (h) 700°C y (i) 900°C

En la figura 2.4 (a) aparecen bandas que se pueden asociar a estructuras cristalinas tipo anillo, las ubicadas a 1010 y 1030 cm^{-1} , otras a estructuras tipo cadenas, bandas que aparecen alrededor de 1050 cm^{-1} , y las más importantes, por su intensidad, que se pueden asociar a una estructura tridimensional tipo cuarzo, representada por bandas alrededor de 1100-1120 cm^{-1} . Es de destacar además la presencia de una banda en 910 cm^{-1} que se puede asociar al modo vibracional de deformación del OH enlazado al aluminio. En las figuras 2.4 (b) a 2.4 (i) se observan los grandes cambios que experimentaron las bandas anteriormente mencionadas al tratar térmicamente la arena de peña. Para las muestras tratadas hasta 550°C, las bandas más importantes fueron las ubicadas entre 1010 y 1030 cm^{-1} , que representan estructuras tipo anillo, que conforman los tetraedros de silicio, y las de 1050 cm^{-1} , que presentan a las cadenas de los

tetraedros, y que al final se convierten en las bandas más representativas en este rango de temperatura, figuras 2.4 (b) a 2.4 (f), indicando que en estas muestras predomina la estructura tipo cadena. Por otro lado, al aumentar la temperatura por encima de los 600°C, figura 2.4 (g), se observan bandas alrededor de 1100 cm⁻¹, que representarían estructuras tridimensionales para los tetraedros de silicio. La banda que representa a los OH enlazados a Al también estuvo presente, en los espectros deconvolucionados, hasta el tratamiento a 575°C (figura 2.4 (f)). De acuerdo a lo enunciado, considerando los resultados indicados en la figura 2.4, los cambios más significativos ocurren entre 500 y 600°C, en donde se producen transformaciones al interior de la arena que involucran la consolidación de la estructura tridimensional de los tetraedros de silicio y la salida del OH del ambiente coordinativo del AL³⁺, favoreciendo las reacciones que se indican en las ecuaciones 2.1 y 2.2.

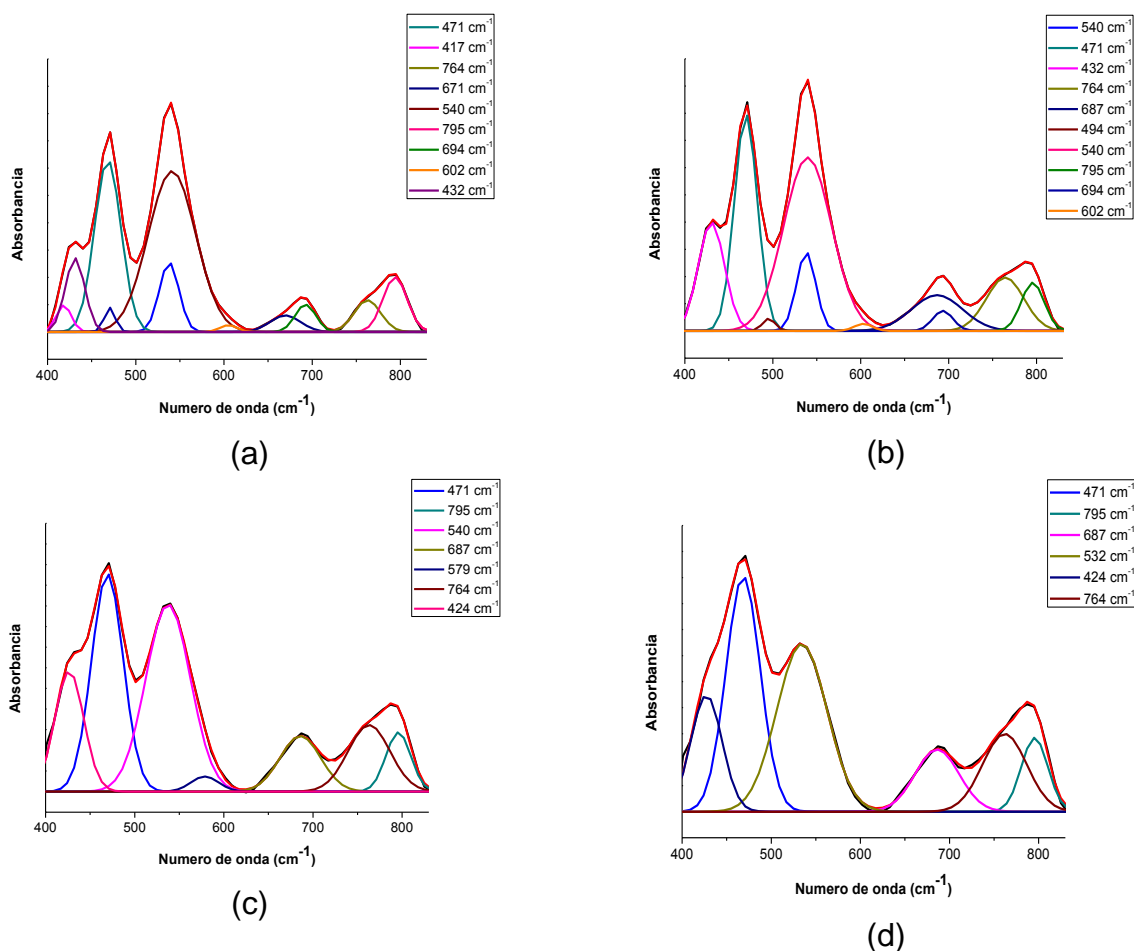


Figura 2.5 Deconvolución de los espectros IR entre 830 y 400 cm⁻¹, correspondientes a muestras de arena de peña sin ningún tratamiento (a), y tratadas térmicamente a: (b) 300°C, (c) 500°C, (d) 525°C

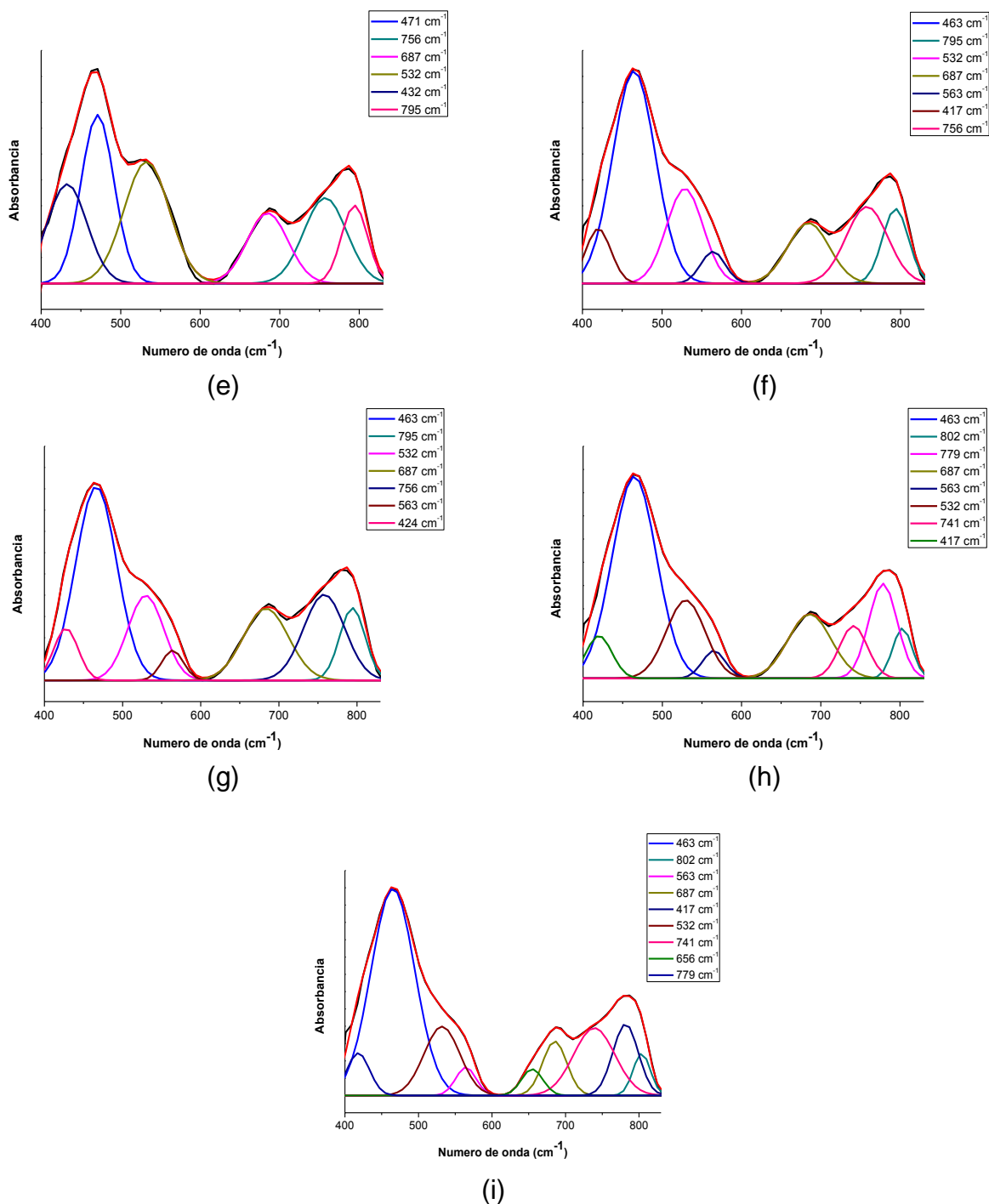


Figura 2.5 (Continuación) Deconvolución de los espectros IR entre 830 y 400 cm⁻¹, correspondientes a muestras de arena de peña tratadas térmicamente a: (e) 550°C, (f) 575°C, (g) 600°C, (h) 700°C y (i) 900°C

Para el análisis de los espectros IR en la zona entre 830 y 400 cm⁻¹, se consideraron las bandas más representativas que se pueden asociar a enlaces

que contengan silicio y aluminio. Según la literatura [6], las bandas ubicadas en 471, 693 y 756 cm^{-1} corresponderían a modos vibracionales del enlace Si-O. Por otro lado, las bandas que se podrían asociar a los enlaces Si-O-Al y Al-OH se ubicarían a 532 y 795 cm^{-1} , respectivamente (ver tabla 1.1).

Varios son los cambios que se pueden observar en la región del espectro entre 830 y 400 cm^{-1} (figura 2.5), a medida que se incrementa la temperatura. El espectro deconvolucionado que se muestra en la figura 2.5(a) presenta las bandas anteriormente mencionadas. Sin embargo, al tratar térmicamente la arena, estas se modifican variando su intensidad y su ubicación. Por ejemplo, los enlaces Si-O, que se asocian a las bandas 471, 693 y 756 cm^{-1} están presentes en todas las muestras, sin tratar y las tratadas hasta 900°C (figura 2.5 (i)), siendo las más representativas en los espectros. Bandas que presentan cambios apreciables son las asociadas a los enlaces Si-O-Al y Al-OH, bandas a 532 y 795 cm^{-1} respectivamente. Se observa una gran disminución en la banda de 532 cm^{-1} , enlaces Si-O-Al, y la desaparición de la banda a 795 cm^{-1} , asociada al enlace Al-OH, lo que indica que durante el tratamiento térmico van ocurriendo las reacciones de deshidroxilación al interior de la muestra, finalmente, a los 700°C (figura 2.5 (h)) desapareció esta banda. Del estudio realizado hasta el momento, y de los resultados obtenidos, se decidió estudiar la evolución de las bandas más representativas de los espectros de las muestras tratadas térmicamente, utilizando para ello el concepto de área integrada (relación entre el área de la banda (A_b) de interés y el área total de la banda deconvolucionada (A_T)). En la figura 2.6 se muestran los resultados obtenidos utilizando esta metodología, para cada una de las bandas de interés que presentaron los cambios más significativos en las deconvoluciones mostradas anteriormente.

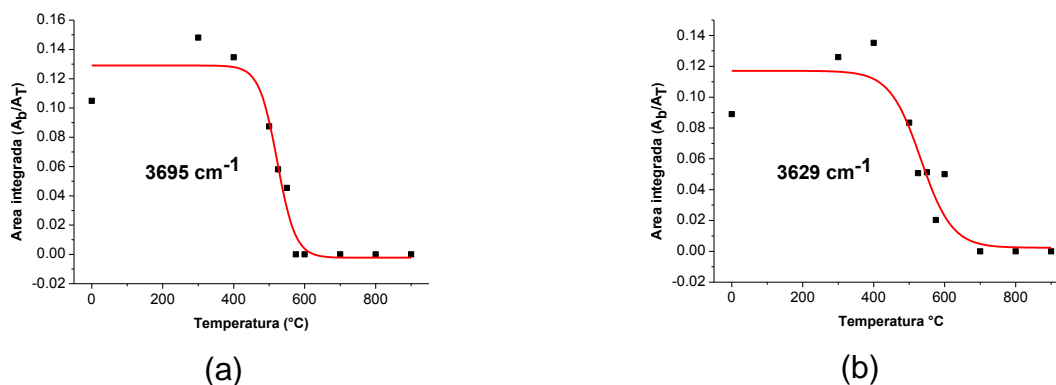
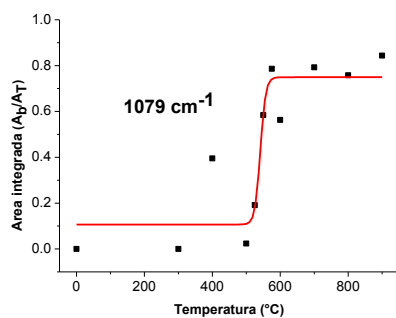
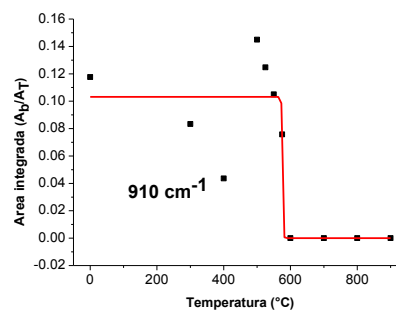


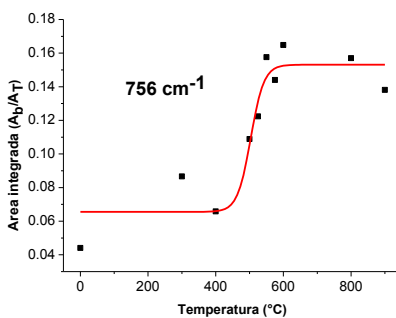
Figura 2.6 Variación de las áreas integradas correspondientes a las bandas fundamentales asociadas a los grupos funcionales de interés: (a) 3695 cm^{-1} y (b) 3629 cm^{-1}



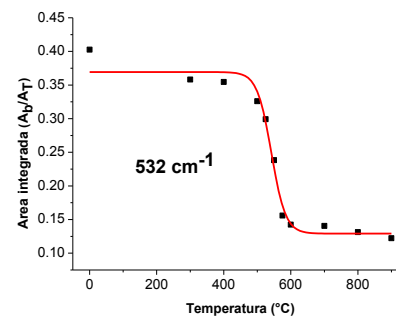
(c)



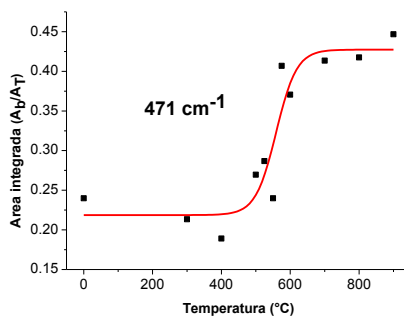
(d)



(e)



(f)



(g)

Figura 2.6 (Continuación) Variación de las áreas integradas correspondientes a las bandas fundamentales asociadas a los grupos funcionales de interés: (c) 1079 cm^{-1} , (d) 910 cm^{-1} , (e) 756 cm^{-1} , (f) 532 cm^{-1} y (g) 471 cm^{-1} .

Las curvas de la figura 2.6 ponen en evidencia la gran variación estructural que sufrió la arena de peña al ser tratada térmicamente en el intervalo de temperatura entre 500 y 600°C. Considerando la asignación de los grupos funcionales a estas bandas se pueden destacar los siguientes fenómenos al observar las curvas de la figura 2.6: por un lado la eliminación de los hidroxilos estructurales, bandas a 3695, 3629 y 910 cm^{-1} , y por otro la consolidación de la estructura 3D de los tetraedros de silicio, bandas a 1079, 756 y 471 cm^{-1} . Esta figura complementa el análisis de la evolución de las diferentes bandas representativas que se hizo en las figuras 2.3, 2.4 y 2.5. Con este análisis semicuantitativo, se observa que los

mayores cambios ocurren entre 500 y 600°C, por lo que los tratamientos térmicos a los que se deberá someter la arena de peña para modificarla o adecuarla para otros potenciales usos, deberá considerar este intervalo de temperatura. Otros tratamientos que se deberán realizar con el fin de mejorar la activación superficial del material podrían considerar los tratamientos químicos y la disminución del tamaño de partículas a través de la molienda.

2.2.2.2 Difracción de rayos X (DRX)

Como se mencionó en el capítulo 1, ésta caracterización se realizó utilizando un difractómetro Bruker del Instituto de Química de la Universidad de Brasilia. Para el análisis de los difractogramas se empleó el software Crystallographica Search-Match y la base de datos PDF2 del International Center for Diffraction Data.

En la figura 2.7 se presentan los difractogramas de rayos X correspondientes a dos muestras de arena de peña, uno de ellos corresponde a la arena sin ningún tratamiento (ARP) y el otro a la arena de peña tratada térmicamente a 500°C (ARP500), donde las fases más importantes corresponden a la sílice (PDF 96-900-9667) y a la caolinita (PDF 96-101-0330).

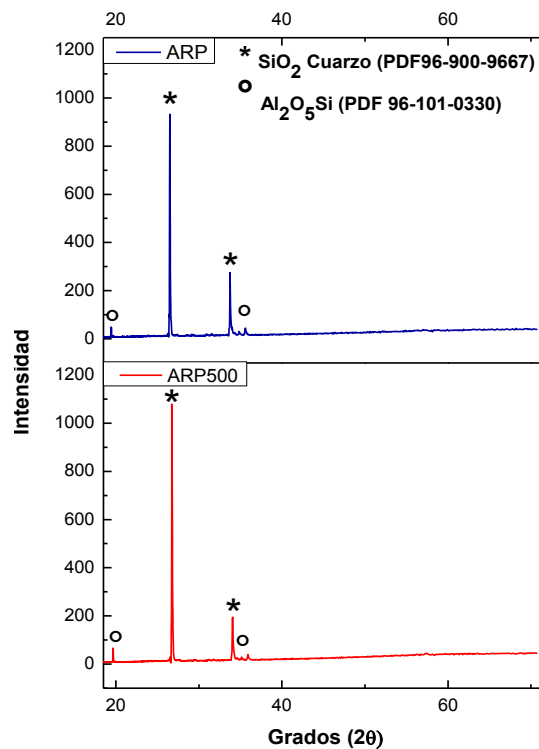


Figura 2.7 Difractogramas de rayos X correspondientes a las muestras de arena de peña sin ningún tratamiento (ARP) y tratada térmicamente a 500°C (ARP500).

Para los fines de esta investigación, relacionados con el análisis de los cambios estructurales de la arena de peña al someterla a tratamientos térmicos, la difracción de rayos X no permitió encontrar grandes diferencias con respecto a las fases cristalinas del material. Los difractogramas correspondientes a las otras muestras de arena tratadas a temperaturas mayores a 500°C, no mostradas en este trabajo, son similares a los de la figura 2.7, salvo que los picos de la caolinita disminuyen apreciablemente.

2.2.2.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La figura 2.8 muestra las partículas de la arena de peña que fue tratada térmicamente a 500°C (fotografía a 100X); ellas presentan una morfología arbitraria.

Como se observa, en la micrografía 2.8 se evidencia una amplia distribución de tamaño de partículas con aglomerados no mayores a 1 μm , valor que se encuentra por debajo del tamaño particular de las partículas de la arena común (entre 0,06 y 2 mm [7]), esto favorece la aplicabilidad del material dado su pequeño valor de tamaño de partícula.

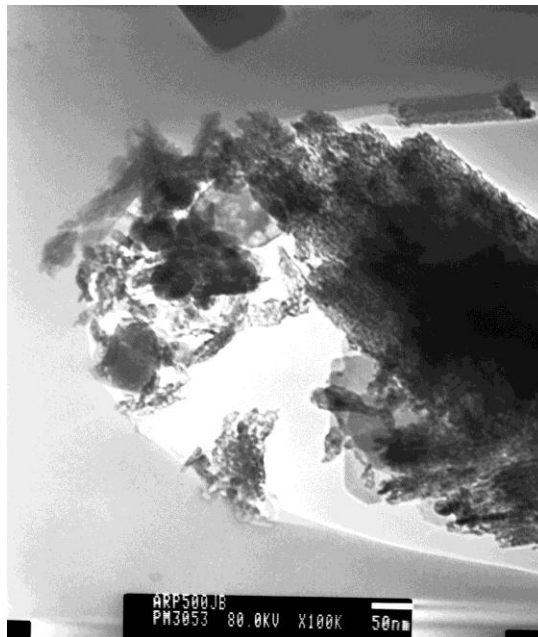


Figura 2.8 Micrografía de la muestra de arena de peña tratada térmicamente a 500°C.

2.2.2.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Esta técnica permitió observar de una manera más detallada la morfología de las partículas de la arena de peña (figura 2.9) tratada térmicamente a 500°C.

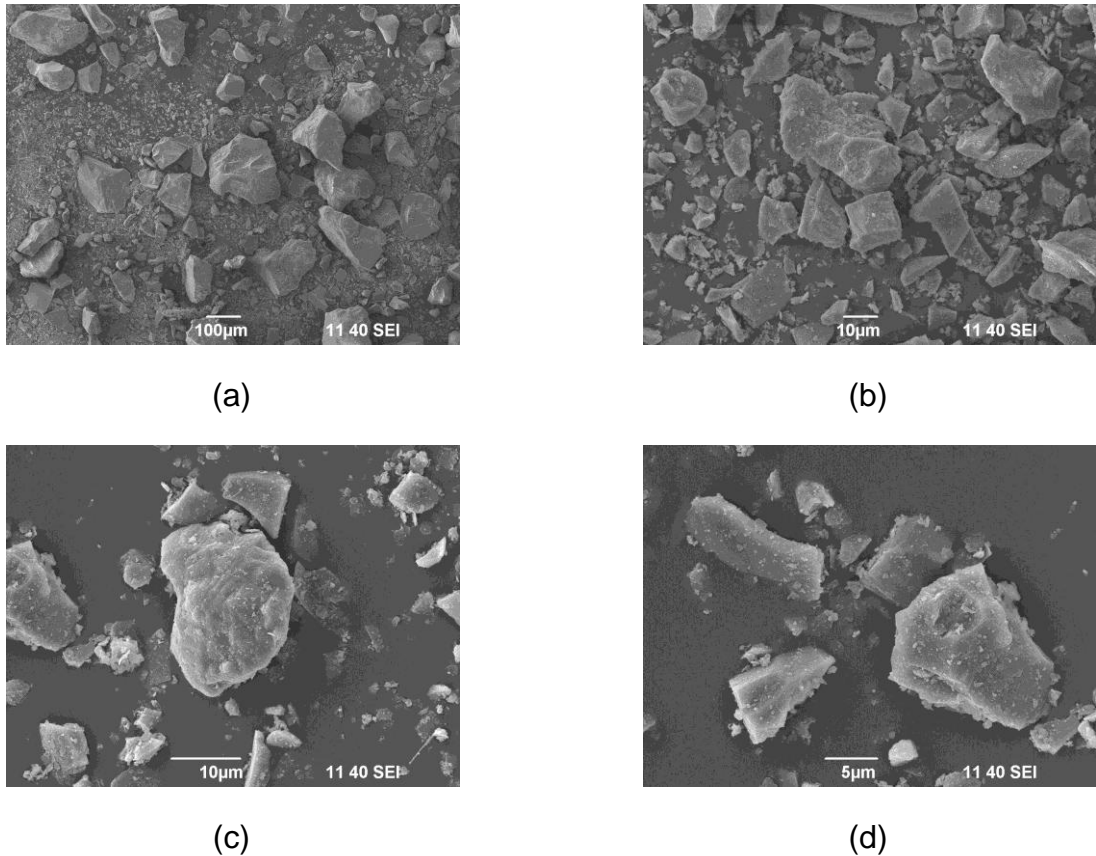


Figura 2.9 Micrografías tomadas con MEB de una muestra de arena de peña tratada térmicamente a 500°C, a diferentes aumentos, (a) 100X, (b) 1000X, (c) 2000X y (d) 3000X.

Un aspecto muy relevante de las fotografías de la figura 2.9 es la gran variedad en tamaño de las partículas, teniéndose por lo tanto una amplia distribución de tamaño de partícula, con partículas tan grandes como de 200 µm. En las figuras 2.9 (b) y 2.9 (d) se observan partículas secundarias o aglomerados con bordes rugosos que también apoya la idea de mayor área superficial.

Así, la figura 2.9 (a) muestra la gran variedad de tamaños de partícula, lo que lleva a considerar la necesidad de un método que permita mejorar esta característica de la materia prima de tal manera que se obtenga un tamaño de partícula uniforme, para esto se utilizó el método de molienda, tema que será tratado en la sección 2.5 del capítulo 2.

2.2.2.5 Espectroscopía de energía dispersiva (EDS)

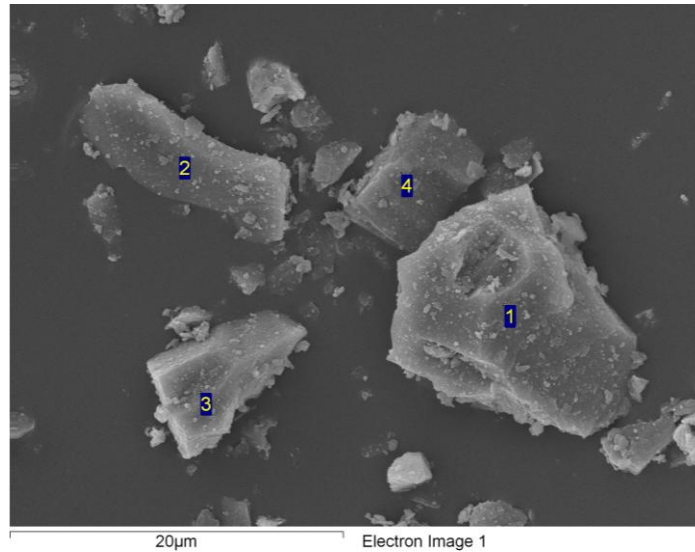


Figura 2.10 Micrografía tomada a 3000X de una muestra de arena de peña tratada térmicamente a 500°C (ARP500), donde se indica las zonas donde se realizó el análisis EDS.

Tabla 2.1 Resultados de EDS obtenidos para una muestra de arena de peña tratada térmicamente a 500°C (ARP500).

Zona	Concentración atómica (%)			
	Carbono	Oxígeno	Aluminio	Silicio
1	36.87	32.69		30.44
2	26.20	46.48		27.32
3	26.96	44.47		28.57
4	28.06	41.28	1.26	29.39
Promedio	29.52	41.23	1.26	28.93

En la figura 2.10 se muestran las partículas o aglomerados sobre las que se realizó el análisis de EDS y cuyos resultados se presentan en la tabla 2.1. Al comparar estos resultados con los de la tabla 1.2 del capítulo 1 aparentemente la concentración de silicio disminuyó en un 5.06%, cambio que no se puede justificar dado el tratamiento térmico a tan baja temperatura, 500°C, ya que el silicio no se ha podido fundir ni volatilizar. La única justificación de estos cambios es tener en cuenta que el análisis EDS se hizo de manera puntual a unas ciertas partículas o aglomerados, tomados al azar, considerando que ellas eran representativas de la muestra. Adicionalmente, es importante aclarar que la arena de peña que se utilizó para este ensayo se sometió a los mismos tratamientos previos que la arena de peña sin ningún tratamiento, por lo tanto los resultados de análisis EDS de la

muestra ARP500, tabla 2.1, no deben diferir demasiado con respecto a los de la muestra ARP, tabla 1.2, independientemente del tratamiento térmico que las diferencia.

2.3 EFECTO DEL TRATAMIENTO QUÍMICO

2.3.1 Procedimiento experimental

Los tratamientos químicos a los que se sometió la arena de peña se realizaron con el fin de atacar superficialmente el material y mejorar su reactividad química, favoreciendo las propiedades superficiales de adherencia, condición importante si se considera su uso como material de relleno en la conformación de elastómeros, por ejemplo. Para ello se le realizó un “lavado químico” a la arena (reflujo), el cual consistió en mezclarla con una solución acuosa de ácido sulfúrico 6M, a una temperatura de 100°C, durante 6 horas [8]. El montaje que se utilizó para realizar los tratamientos químicos (reflujos en medio ácido) se indica en la figura 2.11. La mezcla se mantuvo en agitación constante y continua para que el ataque químico fuera uniforme y que todo el material fuera afectado de igual manera. Se trabajó a una temperatura de 100°C sobre una plancha calefactora ya que así se facilita la interacción de la arena de peña con la solución de ácido sulfúrico 6M. Se usó un condensador con el fin de atrapar los gases que se producían por los procesos que se desarrollaban al interior del balón o matraz. Este proceso debería favorecer la introducción de grupos sulfatos (SO_4^{2-}) en la estructura de la arena, además de afectar los grupos Al-OH y Al-O-Si, ocasionando cambios en el ambiente coordinativo octaédrico del aluminio, propiciando, por ejemplo, la sustitución del Si, ambiente coordinativo tetraédrico, por Al.

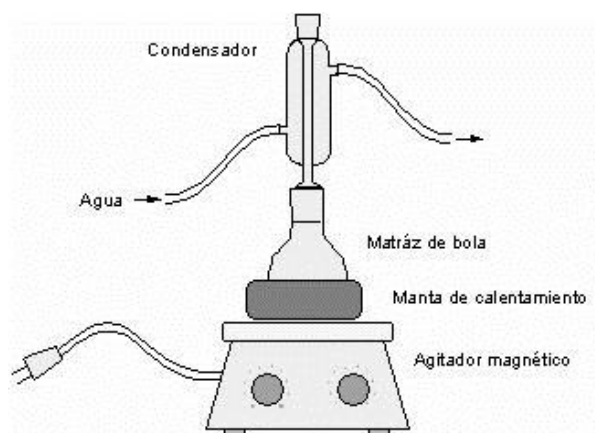


Figura 2.11 Esquema experimental utilizado para la realización de los ataques químicos en medio ácido, a la arena de peña.

Inmediatamente después del lavado químico, la muestra se secó a una temperatura no mayor a 90°C con el fin de mantener los grupos sulfatos presentes en la estructura de la arena a nivel superficial. De manera similar a como se realizó el estudio del efecto del tratamiento térmico, para el análisis del efecto del proceso químico se utilizó Espectroscopia IR.

2.3.2 Caracterización de la arena de peña tratada químicamente

2.3.2.1 Espectroscopía IR

En la figura 2.12 se presenta el espectro general de la muestra de arena de peña tratada químicamente. Como es de esperarse, al interactuar la arena de peña o sílicea con una solución de ácido sulfúrico 6M, en su espectro IR apareció una banda, a 1177 cm^{-1} , que se puede asociar a los sulfatos superficiales presentes en las partículas del material.

Para tener una información más completa sobre los grupos funcionales presentes en la muestra, y el efecto que el tratamiento químico tiene sobre ellos, se realizó la deconvolución de ciertas regiones de espectro IR.

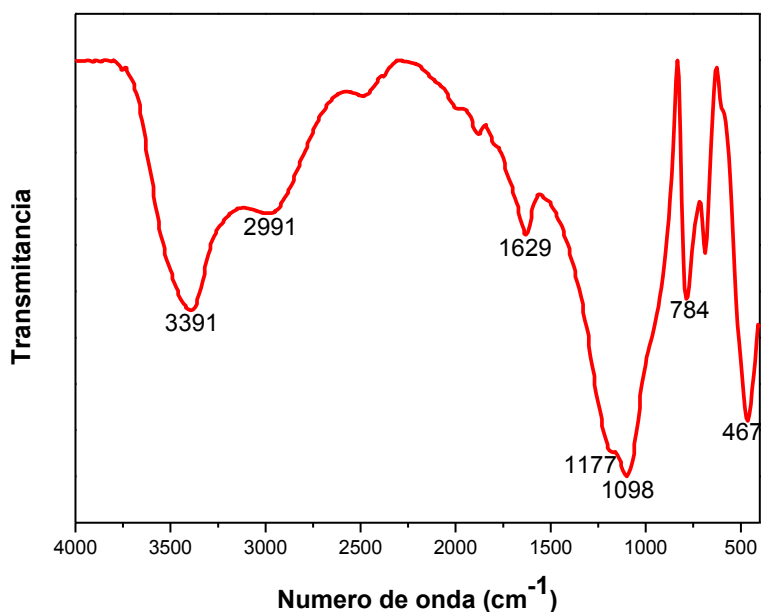


Figura 2.12 Espectro IR general de la arena de peña tratada químicamente

El espectro que se presenta en la figura 2.12 muestra bandas representativas asociadas a enlaces Si-O, bandas que se ubican a 1098 cm^{-1} (estructura tipo cadena de silicatos [2]) y a 467 cm^{-1} (modo de vibración de flexión de Si-O-Si), lo

que indica que el ataque químico no afecta los enlaces de la sílice. Sin embargo, en el espectro se observa una nueva banda a 1177 cm^{-1} , la cual estaría asociada a modos vibracionales del grupo sulfato [9]. Esto significa que el proceso de lavado químico incorporó grupos sulfatos (SO_4^-) a la estructura del material.

En la figura 2.13 se indican los resultados obtenidos al realizar la deconvolución del espectro y se realizó también un estudio detallado en las zonas donde aparecen las bandas más representativas y que son interés para este trabajo, estas son: entre $4000\text{ y }2800\text{ cm}^{-1}$, $1600\text{ y }830\text{ cm}^{-1}$ y $830\text{ y }400\text{ cm}^{-1}$.

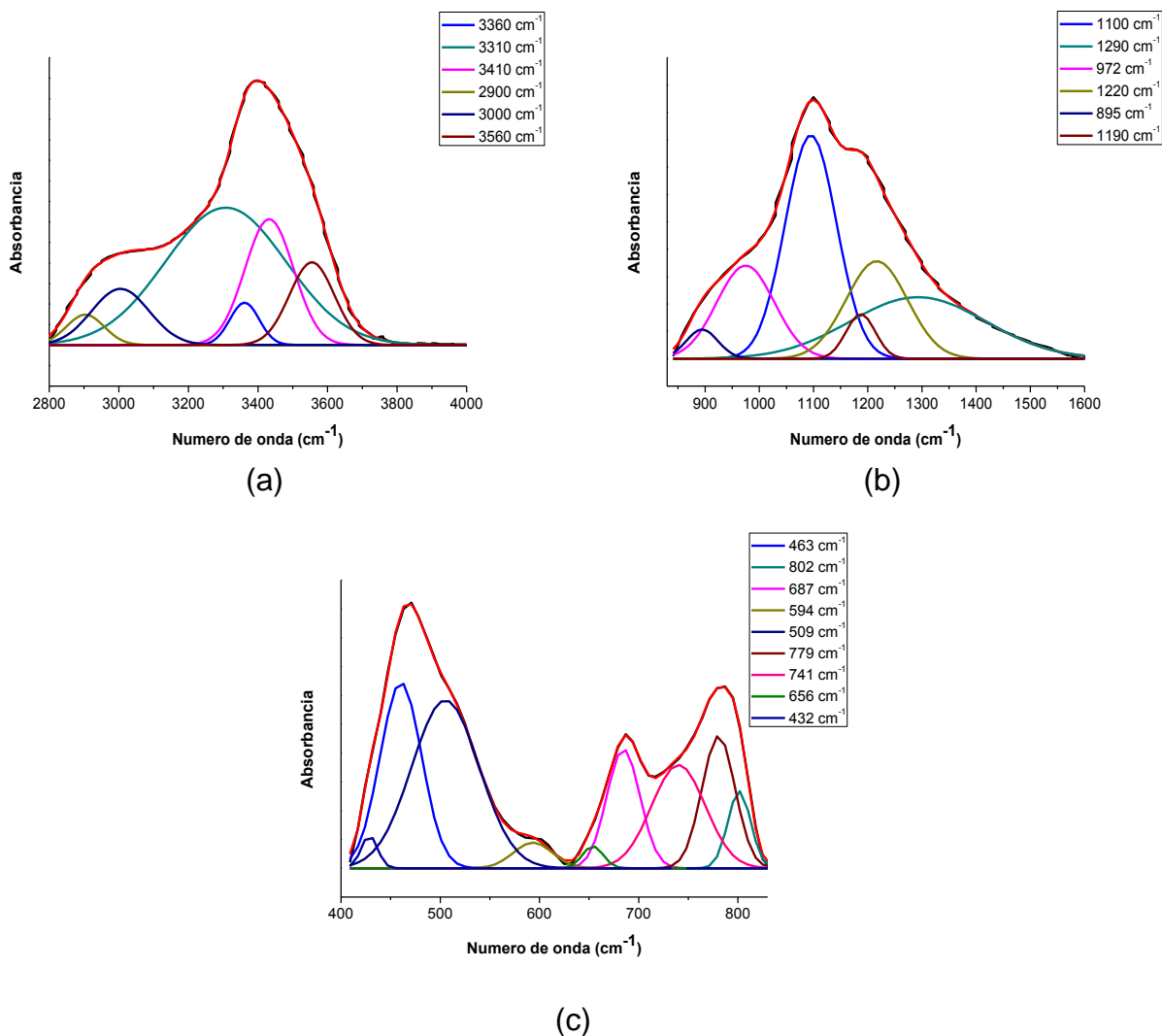


Figura 2.13 Deconvolución del espectro IR correspondiente a la muestra de la arena de peña tratada químicamente, concretamente de las zonas: (a) $4000\text{ y }2800\text{ cm}^{-1}$, (b) $1600\text{ y }830\text{ cm}^{-1}$ y (c) $830\text{ y }400\text{ cm}^{-1}$.

En cada una de las gráficas de la figura 2.13 se presentan algunos aspectos muy importantes que es necesario destacar. La figura 2.13 (a) presenta bandas relacionadas con modos vibracionales de estiramiento del grupo H-O-H, a 3410 y 3360 cm^{-1} [2], que se pueden asociar a las moléculas de agua presentes en la estructura de la arena de peña, y bandas relacionadas con modos vibracionales de estiramiento del grupo C-H, a 2920 y 3000 cm^{-1} [2].

Uno de los aspectos que hay que destacar en la figura 2.13 (a) es la no presencia de bandas asociadas a la caolinita (bandas a 3630, 3660 y 3695 cm^{-1} [3]). Este resultado indica que el ataque químico al que se sometió la arena de peña rompió los enlaces que existían en los aluminosilicatos, y que involucran OH, lo que ocasionó que muchos grupos OH quedaran sueltos y se generará una gran cantidad de moléculas de agua, tal como lo indican las bandas asociadas al agua en los espectros (figuras 2.12 y 2.13 (a)).

En la figura 2.13 (b) se presenta una banda muy intensa a 1100 cm^{-1} , que se puede asociar a estructuras tipo cadena de silicatos. Además es evidente la incorporación de grupos sulfatos (SO_4^-) en la estructura del material por la presencia de las bandas a 1220 y 1190 cm^{-1} [9].

Por otro lado, en la figura 2.13 (c) están presentes 3 bandas relacionadas con modos vibracionales que involucran al aluminio, ubicadas a 509, 687 y 802 cm^{-1} , lo que indica que el ambiente coordinativo del aluminio no ha cambiado. A partir de estos resultados, se consideró que si con el tratamiento térmico se favorecieron las reacciones de deshidroxilación y la variación del ambiente coordinativo del aluminio, a penta y tetraédrico, y con el tratamiento químico se obtuvo principalmente un material con grupos sulfatos en su estructura (además de enlaces Si-O muy fuertes), entonces era posible unir estos dos tratamientos y determinar el efecto de los mismos sobre las características la arena silíceas.

2.4 EFECTO DE LOS TRATAMIENTOS TÉRMICO Y QUÍMICO

Antes de proceder a realizar el procedimiento experimental fue necesario determinar cuál tendría que ser el orden de aplicación de los tratamientos a la arena con el fin de obtener los mejores resultados. Para ello se probó realizando primero el tratamiento químico y luego el tratamiento térmico, posteriormente en una segunda alternativa se invirtió el orden.

Realizadas las pruebas preliminares, el orden que arrojó mejores resultados, con respecto a la modificación estructural, fue aquel en el que primero se realizó el tratamiento térmico y luego el tratamiento químico de la arena. Este resultado

tiene mucho sentido debido a que los grupos sulfatos comenzaron a volatilizarse alrededor de los 350°C, por lo tanto, si primero se realiza el tratamiento químico para incorporar los grupos sulfatos a la estructura, con el tratamiento térmico posterior se eliminarían los sulfatos y estos no aparecerían en el material final. Por lo tanto, los resultados que se presentarán, y su análisis, corresponden a muestras sometidas a tratamiento térmico y luego a tratamiento químico.

2.4.1 Procedimiento experimental

Después de observar los cambios que sufre la arena de peña al someterla a tratamientos térmicos y químicos por separado, se decidió estudiar el efecto de someter una muestra a los dos tratamientos de manera secuencial, inicialmente al térmico, a 500°C, ya que está en el rango de temperatura donde se producen los más importantes cambios en la muestra, y luego químico, utilizando una solución de ácido sulfúrico 6M. Este procedimiento se estructuró para analizar el efecto combinado de los dos tratamientos que individualmente arrojaron mejores resultados.

El análisis de las muestras sometidas a estos dos tratamientos secuenciales se realizó utilizando Espectroscopía IR, deconvolucionando aquellas zonas que son de interés. Adicional a esto se realizó el análisis de las muestras utilizando difracción de rayos X (DRX), microscopías electrónicas de transmisión (MET) y de barrido (MEB).

Los diferentes procesos a los cuales se sometió la arena de peña ocasionan cambios estructurales, tal como se observa en los espectros IR de la figura 2.14. En ellos se observan dos cambios grandes. El primero se presenta en la zona donde aparecen las bandas asociadas a la caolinita, alrededor de 3620 cm⁻¹, en donde, tanto en las figuras 2.14 (b) y 2.14 (d) no aparecen estas bandas representativas características, lo que indica que el tratamiento térmico a 550°C y el tratamiento térmico (500°C) y químico (6M), secuencial, favorecen las reacciones de deshidroxilación, permitiendo la modificación de los ambientes coordinativos octaédricos del aluminio a tetraédricos del silicio.

El segundo cambio importante se observa alrededor de 1180 cm⁻¹, banda asociada a los grupos sulfatos que se han incorporado a la estructura del material.

2.4.2 Características de la arena sílicea tratada térmica y químicamente.

2.4.2.1 Espectroscopía IR

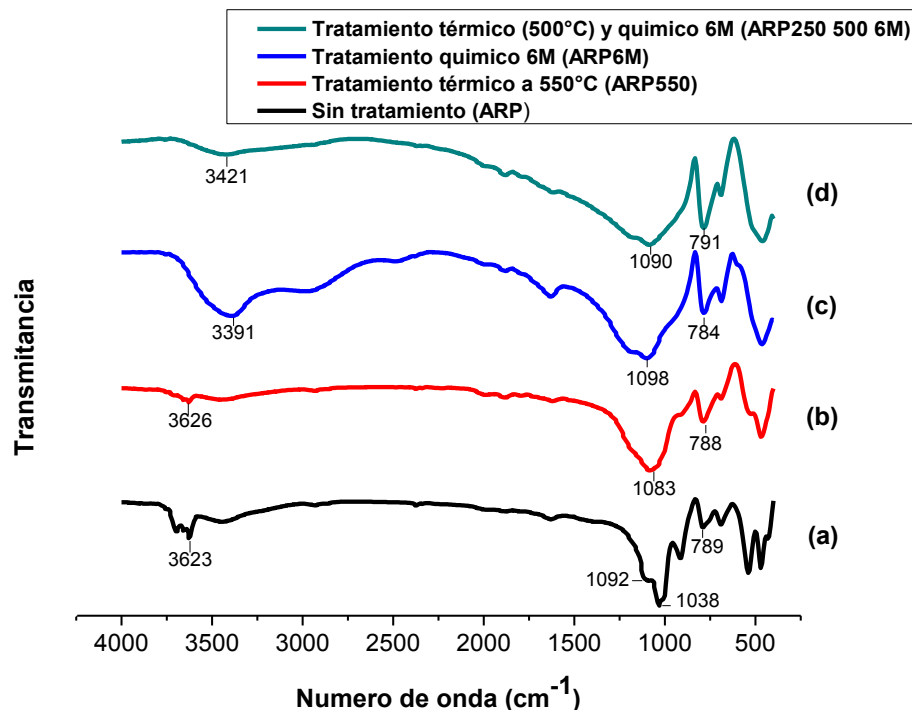


Figura 2.14 Espectros IR correspondientes a muestras de arena de peña sin ningún tratamiento (a), tratadas térmicamente a 550°C (b), tratadas químicamente en una solución con H₂SO₄ 6M (c) y tratadas térmica (500°C) y químicamente (6M) (d).

En la figura 2.15 se muestran los resultados de la deconvolución de ciertas zonas del espectro general de la figura 2.14 (d), espectro IR correspondiente a muestras sólidas tratadas a 500°C y luego sometidas a un ataque químico (6M).

Estas deconvoluciones deberían presentar resultados similares a los obtenidos anteriormente (de la arena sometida al tratamiento térmico y la arena sometida al tratamiento químico por separado), ya que se unieron los dos procesos y se aplicaron a la muestra de manera secuencial. Observando la figura 2.15 (a), se puede destacar la presencia de una banda intensa alrededor de 3440 cm⁻¹, correspondiente a modos vibracionales de H-O-H.

El tratamiento químico en una solución de H₂SO₄ 6M, al que se sometió la arena de peña, incorporó grupos sulfatos (SO₄⁻), tal como se observa en la figura 2.15 (b) donde se observaron dos bandas relacionadas con ellos y que se encuentran alrededor de 1220 y 1180 cm⁻¹.

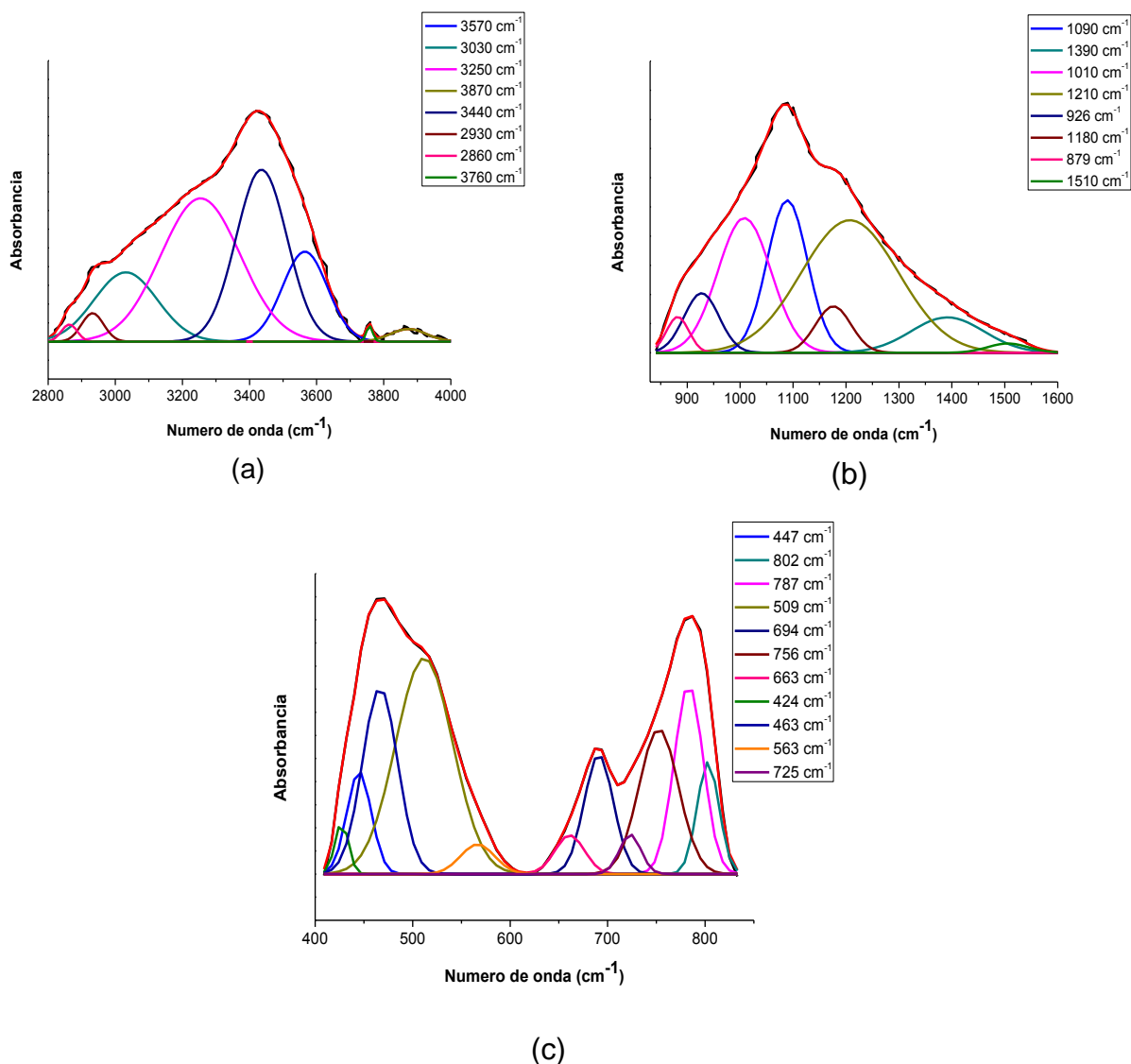


Figura 2.15 Deconvoluciones de ciertas zonas del espectro IR general correspondiente a una muestra de la arena de peña tratada térmica (500°C) y químicamente (6M), para las zonas: (a) 4000 y 2800 cm⁻¹, (b) 1600 y 830 cm⁻¹ y (c) 830 y 400 cm⁻¹.

Por otro lado, en la figura 2.15 (c) son evidentes cuatro bandas relacionadas con enlaces Si-O que se encuentran a 463, 693, 756 y 787 cm⁻¹ [10], permitiendo así concluir que la arena de peña tratada térmica y químicamente es un nuevo material que posee más ambientes coordinativos tetraédricos, con una reactividad química en su superficie mayor a la arena de peña sin ningún tratamiento que se mostró en el capítulo 1.

La incorporación de grupos sulfatos a la estructura del material buscar una mejor combinación de la arena de peña tratada térmica y químicamente con los

materiales que se utilizan para la fabricación de bandas de caucho, de tal manera que el proceso de vulcanización se vea favorecido debido a la presencia de grupos que contengan azufre.

2.4.2.2 Difracción de rayos X (DRX)

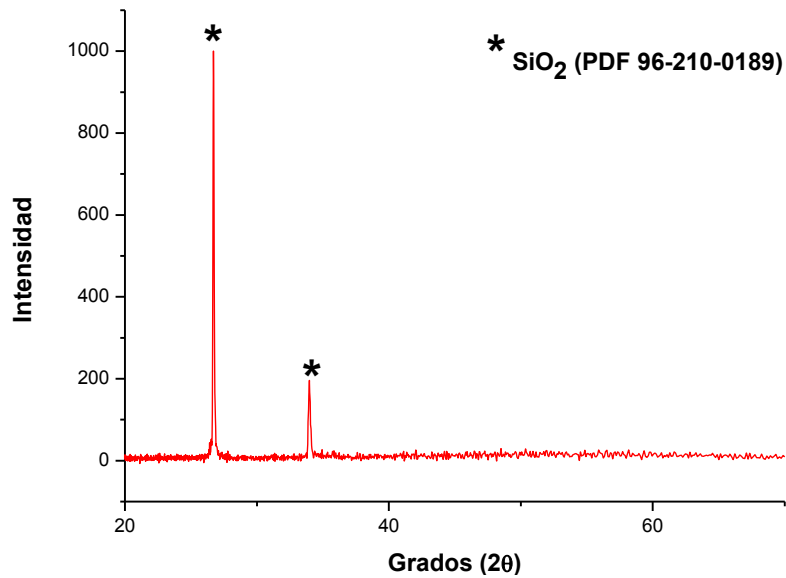


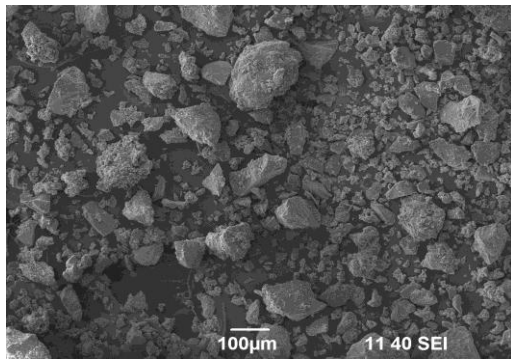
Figura 2.16 Difractograma de rayos X de una muestra de arena de peña tratada térmica (500°C) y químicamente solución de H₂SO₄ (6M)

El difractograma de la figura 2.16 apoya los resultados obtenidos con Espectroscopía IR y pone en evidencia la desaparición de la fase cristalina correspondiente a la caolinita; la principal fase cristalina presente en la muestra es el SiO₂ (PDF 96-210-0189).

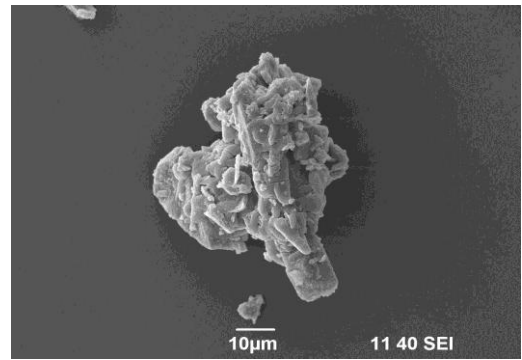
2.4.2.3 Microscopía Electrónica de barrido (MEB)

En las fotografías de la figura 2.17 se observa una situación especial: las partículas más pequeñas están unidas a las más grandes, conformando aglomerados “estratificados”, tipo laminar; las figuras 2.17 (b) y 2.17 (d) muestran esta configuración de manera más evidente.

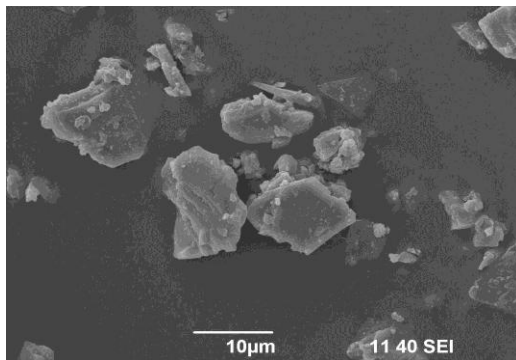
La figura 2.17 (a) muestra la presencia de partículas o aglomerados grandes, del orden de los 200 μm. Sin embargo, en esta fotografía también aparece una mayor cantidad de partículas pequeñas, lo que hace suponer que con este tratamiento se aumentó el área superficial de las partículas.



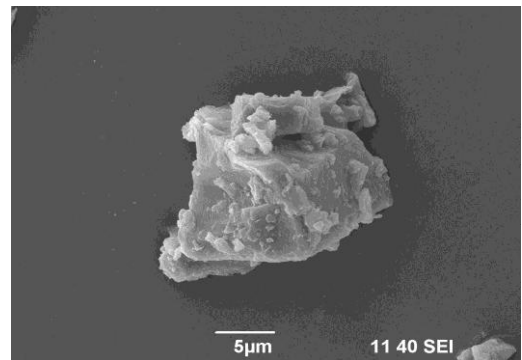
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 2.17 Micrografías tomadas por MEB de una muestra de arena de peña tratada térmica (500°C) y químicamente (6M), de manera secuencial, a diferentes aumentos, (a) 100X, (b) 1000X, (c) 2000X y (d) 3000X.

2.4.2.4 Espectroscopía de energía dispersiva (EDS)

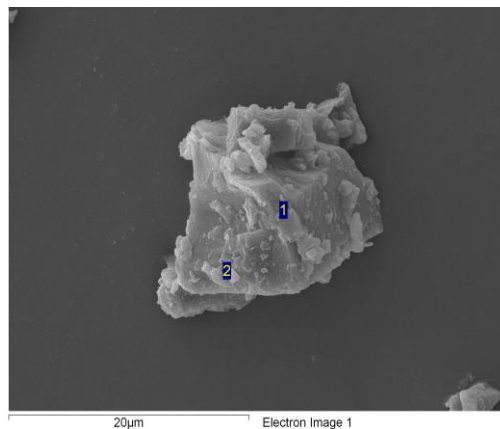


Figura 2.18 Micrografía tomada a la partícula que se utilizó para realizar el análisis EDS de una muestra de arena de peña tratada térmica (500°C) y químicamente (6M) de manera secuencial.

Tabla 2.2 Resultados de EDS obtenidos para una muestra de arena de peña tratada térmica (500°C) y químicamente (6M) de manera secuencial

Concentración atómica (%)					
Zona	Carbono	Oxígeno	Aluminio	Silicio	Azufre
1	27.31	50.29		22.40	
2	26.28	47.35	2.19	26.37	3.88
Promedio	26.8	48.82	2.19	24.38	3.88

En la tabla 2.2 se muestran los resultados de EDS para una muestra de arena que fue sometida al tratamiento secuencial. En esta tabla, comparada con la tabla 2.1, se observa un aumento en la concentración de oxígeno, en un 7.44% con respecto al valor registrado en la tabla 2.1, y la presencia de azufre en un mínimo porcentaje en las partículas del material, resultados que corroboran los obtenidos por la Espectroscopía IR.

2.4.2.5 Superficie Específica (BET)

Después de conocidos los resultados de Espectroscopía IR y de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de la muestra de arena de peña tratada térmica (500°C) y químicamente (6M), de manera secuencial, se esperaba un valor mayor adecuado de Superficie Específica (BET), sin embargo el valor del área superficial fue de $1.0104 \pm 0.0214 \text{ m}^2/\text{g}$, ligeramente mayor a la que presentó la arena de peña sin ningún tratamiento, indicada en el capítulo 1.

Desafortunadamente los tratamientos térmicos y químicos no fueron favorables para aumentar el área superficial de las partículas. Es posible que con el ataque químico, que se esperaba favoreciera la activación superficial de las partículas, se propició que los grupos sulfatos se ubicaron muy “superficialmente” afectando las características de la superficie y no generaron enlaces con la sub-superficie que modificara las propiedades del material. Debido a estos resultados fue necesario adicionar al método un proceso que permitiera aumentar el área superficial de las partículas. Para ello se consideró disminuir el tamaño de las partículas de la arena de peña a través de un proceso de MOLIENDA, utilizando para ello un molino planetario y un molino de atricción.

2.5 TRATAMIENTOS ADICIONALES REALIZADOS A LA ARENA DE PEÑA: MOLIENDA.

La molienda es un proceso de trituración a pequeña y gran escala que se puede realizar utilizando diferentes esquemas; moler significa disminuir el tamaño de las

partículas de un material y esto puede hacerse mediante diferentes técnicas. Para esta investigación, y con el fin de mejorar las propiedades superficiales de la arena de peña tratada térmica (500°C) y químicamente (6M), se emplearon dos tipos de molienda de acuerdo al equipo utilizado: molienda en un molino planetario y molienda en un equipo de atricción, equipos con los que cuenta el laboratorio del Grupo de Investigación CYTEMAC de la Universidad del Cauca, y se determinó cuál sería el método de molienda más adecuado que permitiera cumplir con lo estipulado. La molienda se realizó en húmedo utilizando Etanol al 96% de pureza. Para cada paso de molienda se utilizaron 25 gramos de la arena de peña, con tratamientos secuenciales, y 150 ml de etanol.

2.5.1 Molienda de la arena de peña, con tratamientos secuenciales, en un Molino Planetario

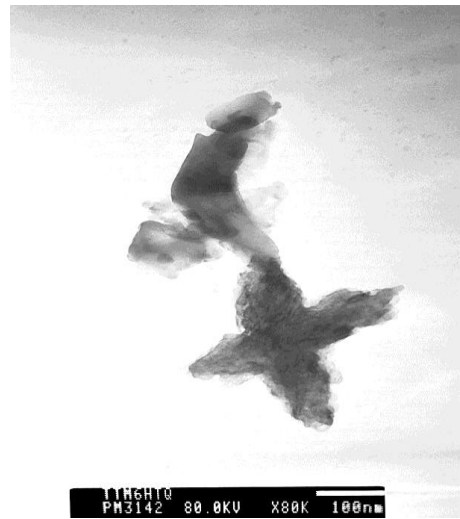
Para este proceso se empleó un recipiente de ágata y una cantidad determinada de bolas de circonia de alrededor de 3mm de diámetro. Éste recipiente se introdujo en un aparato rotor que giraba a 480 rpm. Este proceso se realizó durante 3 y 6 horas, para determinar cuál era el tiempo de molienda más efectivo y en qué momento se debería realizar. Para ello, el proceso de molienda se realizó entre los tratamientos térmico y químico por 3 horas (TTmol3hTQ) y 6 horas (TTmol6hTQ). Además, para otras muestras tratadas térmica y químicamente, la molienda se realizó después de los dos tratamientos, por 3 horas (TTTQmol3h) y 6 horas (TTTQmol6h). Ya que el interés era reducir el tamaño de partícula, Microscopía Electrónica de transmisión (MET) para conocer los cambios en tamaño de partícula ocasionado por la molienda.

En la figura 2.19 se observan las partículas de las muestras que fueron sometidas a los tratamientos allí indicados en el pie de la figura. Al aumentar el tiempo de molienda, figuras 2.19 (a) y 2.19 (b), se modificó la morfología de las partículas y los aglomerados que se observan en la figura 2.19 (a) se rompen; la molienda de 6 horas permitió obtener partículas con mayor rugosidad en los bordes de las partículas, que favorecería su actividad superficial. Aunque en la figura 2.19 (d) se observan algunas partículas de tamaño pequeño, siguen presentes muchos aglomerados, partículas grandes, y es posible apreciar en esta figura estructuras laminares.

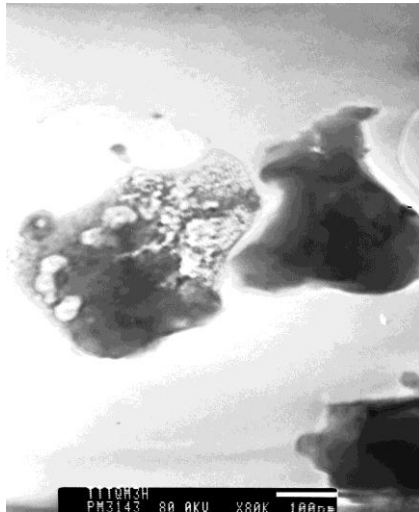
En las fotografías de las figuras 2.19 (c) y 2.19 (d) se observan grandes cantidades de aglomerados, y la estructura laminar es evidente (figura 2.19 (d)), además las partículas presentan una mayor rugosidad superficial.



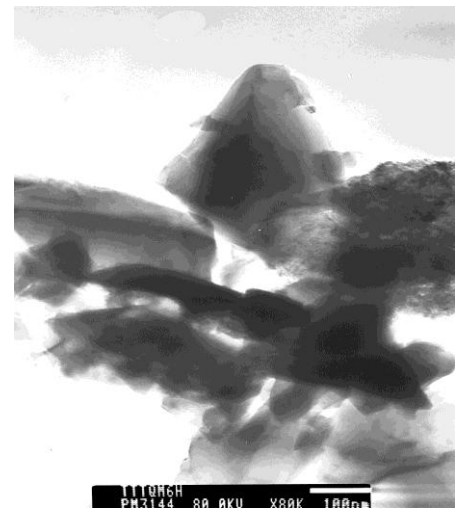
(a)



(b)



(c)



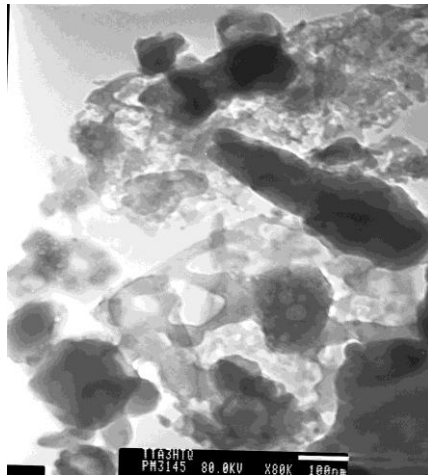
(d)

Figura 2.19 Micrografías obtenidas con MET de muestras de arena de peña sometidas a: (a) Tratamiento térmico (500°C), molienda 3 horas y ataque químico (6M) (TTmol3hTQ); (b) tratamiento térmico (500°C), molienda 6 horas y ataque químico (6M) (TTmol6hTQ); (c) tratamientos térmico (500°C) y químico (6M), secuenciales, y molienda 3 horas (TTTQmol3h); y (d) tratamientos térmico (500°C) y químico (6M) y molienda 6 horas (TTTQmol6h).

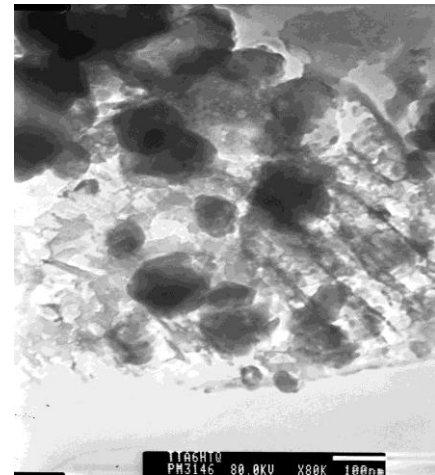
Con base en los resultados obtenidos se concluyó que las partículas con morfología adecuada y un tamaño de partícula más uniforme fueron las mostradas en la figura 2.19 (b), característica que podría permitir mejores enlaces con otros materiales, por ejemplo los de naturaleza polimérica.

2.5.2 Molienda de la arena de peña, con tratamientos secuenciales, en un Molino de Atricción

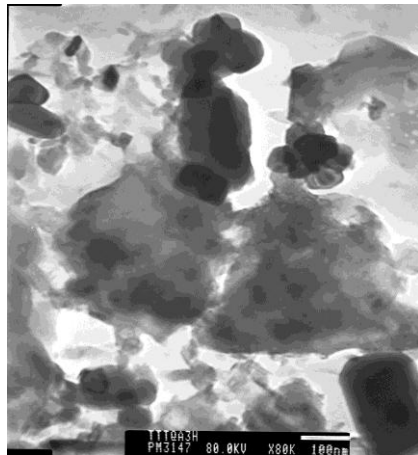
Este proceso fue realizado en un molino de atricción de 200 ml a una rotación constante de 450 rpm y para ellos se utilizaron bolas de circonia de menos de 1mm de diámetro. La cantidad de arena utilizada fue la misma que se empleó en la molienda en el molino planetario, 25 gramos, y la cantidad de etanol también fue de 150 ml.



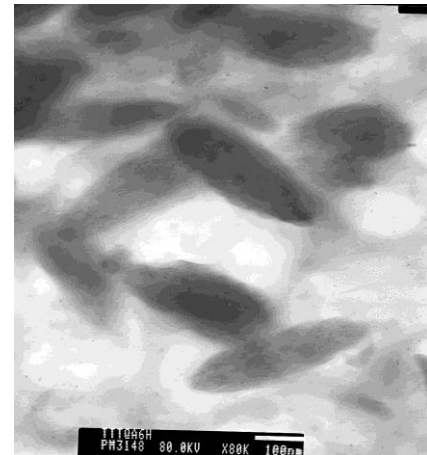
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 2.20 Micrografías obtenidas por MET de muestras de arena de peña sometidas a tratamientos (a) Térmico (500°C), atricción 3 horas y químico (6M) (TTatri3hTQ); (b) Térmico (500°C), atricción 6 horas y químico (6M) (TTatri6hTQ); (c) Térmico (500°C), químico (6M) y atricción 3 horas (TTTQatri3h); y (d) Térmico (500°C), químico (6M) y atricción 6 horas (TTTQatri6h).

En las fotografías de las figuras 2.20 (a) y 2.20 (b) se observa la presencia de partículas y aglomerados, aunque en la muestra de la figura 2.20 (b) hay más uniformidad en el tamaño de las partículas con muchos aglomerados y una morfología no muy definida.

La figura 2.20 (c) presenta aglomerados muy grandes pero más definidos. Se evidencia una mejor morfología en la figura 2.20 (d) donde las partículas son uniformes y una buena distribución de tamaños de partículas, por lo tanto esta opción de procedimiento se presenta como la mejor y es en la que las partículas se presentan mejores características después de la molienda, además las partículas presentan superficies rugosas.

Después de analizar cuidadosamente cada una de las fotografías de las muestras estudiadas se puede concluir que la arena de peña tratada térmica y químicamente presenta grandes cambios estructurales al variar el tipo y tiempo de molienda, figuras 2.19 y 2.20. Sin embargo, la molienda en planetario brinda la posibilidad de tener tamaños de partícula pequeños pero presenta el problema de generar también muchos aglomerados, independiente del tiempo en el cual se realiza la molienda. Por el contrario, el proceso de molienda con atricción, aunque también aparecen aglomerados, estos son pequeños, tal como se muestra en la figura 2.20 (d) donde se puede apreciar la uniformidad en el tamaño de las partículas. Considerando los resultados anteriores se puede concluir que el método que propicia a la arena las mejores características fue aquel en el que la muestra de arena de peña se trató térmicamente a 500°C y químicamente (en una solución de H₂SO₄ 6M) y luego de estos dos tratamientos la molienda de atricción durante 6 horas. Esta arena de peña fue llevada a la empresa ICOBANDAS S.A con el fin de darles la aplicación de material reforzante en la fabricación de bandas de caucho.

2.6 CONCLUSIONES PREVIAS

Considerando los resultados obtenidos, al realizar los tratamientos indicados a la arena de peña, se puede concluir que:

1. El proceso que ocasiona los cambios más adecuados en la composición estructural de la arena de peña involucra un tratamiento térmico a 500°C y un ataque químico con una solución 6M de H₂SO₄. Estos cambios fueron evidenciados, principalmente con Espectroscopía IR. Es importante destacar que con esta técnica espectroscópica es posible hacerle un seguimiento al material, cada vez que se le hace un nuevo tratamiento y obtener información sobre los cambios que ocurren en la estructura del mismo.

2. La espectroscopía IR permitió determinar las diferentes transformaciones que experimentó la arena de peña, silíceo, al tratarla térmica y químicamente, entre ellas las que se generan por las reacciones de deshidroxilación, transformación caolín-metacaolín, y el fortalecimiento de la estructura 3D de los tetraedros de silicio.

3. El análisis de deconvolución de los espectros, en las regiones de interés, permitió determinar que los mayores cambios se presentaron entre 500 y 600°C. Por otro lado se evidenció la incorporación de grupos sulfatos a la superficie de las partículas de arena (bandas a 1170 y 1210 cm^{-1}), condición que podría favorecer el uso de esta arena como material de relleno, material reforzante, en la fabricación de bandas transportadoras conformadas a partir de caucho natural. Habría que favorecer la transformación química sulfato-sulfuro.

4. Utilizando Microscopías Electrónicas de Barrido (MEB) y de transmisión (MET), se pudo evidenciar los cambios que se generan en la arena cuando se somete a tratamiento térmico y ataque químico con ácido sulfúrico, sobre el tamaño y la morfología de las partículas. Con esta técnica también se puso en evidencia el efecto favorable de la molienda en atricción, de estas arenas tratadas, siendo la más favorable aquella que duró 6 horas.

2.7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BERGAYA, F., THENG, B.K.G., LAGALY, G., Fourier Transform Infrared Spectroscopy, *Developments in clay science*, 1, Elsevier, p: 909-918, 2006.
- [2] Bhaskar J. Saikia, Gopalakrishnarao Parthasarathy, Fourier Transform Infrared Spectroscopic Characterization of Kaolinite from Assam and Meghalaya, Northeastern India, *J. Mod. Phys.* 2010, p: 206-210, 2010.
- [3] R. L. Frost et al. "Modification of kaolinite surfaces through mechanochemical treatment, a mid-IR and near-IR spectroscopic study". *Spectrochimica Acta Part A*, vol 58, p: 2849-2859, 2007.
- [4] Horváth E. et. al. "Thermal treatment of mechanochemically activated kaolinite". *Thermochimica Acta* 404, p: 227-234, 2003.
- [5] Oglaza A.A., Malhotra V. M. "Dehydroxylation induced structural transformations in monmorillonite: An isothermal FTIR study". *Phys. Chem. Miner*, vol. 16, p: 379-385, 1989.
- [6] Panda A. K. et al. "Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay". *Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 363, p: 98-104, 2010.

- [7] Introducción a la Geotecnia. “Tipos y propiedades generales de los suelos”. Capítulo 1. Grupo de Geotecnia. Universidad de Cantabria.
- [8] Mejía, J. E., Estudio del caolín como material de relleno en el proceso de fabricación de bandas transportadoras de caucho elaboradas por la empresa Icobandas S.A. Popayán, Colombia. Trabajo de Grado. Universidad del Cauca, 2010.
- [9] De Moraes I.R., Nart F.C., Sulfate ions adsorbed on Au(*hkl*) electrodes: in situ vibrational spectroscopy, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 461, p: 110-120, 1999.
- [10] Muñoz R. A. *et. al.* “Caracterización fisicoquímica de arcillas del municipio de Guapi- Costa pacífica caucana (Colombia)”. *Rev. Acad. Colomb.Cienc*, vol 31, p: 537-544, 2010.

CAPÍTULO 3

**USO DE LA ARENA SILÍCEA MODIFICADA COMO MATERIAL DE
RELLENO “FILLER” EN LA FABRICACIÓN DE BANDAS DE
CAUCHO**

En los anteriores capítulos se presentaron los resultados de la caracterización de la arena de peña de interés y a la cual se le desea dar valor agregado, al someterla a tratamientos térmicos y/o químicos para modificarle sus propiedades. El interés, en el presente proyecto, fue el introducirla como materia prima en la fabricación de bandas de caucho que produce la empresa ICOBANDAS S.A. Es importante aclarar que la arena de peña modificada, que se incorpore al proceso, debería cumplir la función de la sílice que normalmente se emplea en la dosificación de estas bandas; es por esto que se realizó el mismo procedimiento de fabricación incorporando la arena sílicea, en lugar de la sílice.

3.1 PROCESO DE FABRICACIÓN DE LAS BANDAS DE CAUCHO

3.1.1 Naturaleza del caucho

El caucho natural (*cis*-1,4-polisopropeno) es un hidrocarburo elástico que surge de la emulsión lechosa de la savia de las plantas, conocida como látex; la fuente principal es una planta que se conoce como *hevea brasiliensis* [1].

El látex que se obtiene del árbol *Hevea brasiliensis* cubre más del 99 % del consumo mundial de caucho natural. Este producto también puede obtenerse del *Ficus elastica* y de otras plantas africanas que se cultivan en Costa del Marfil, Madagascar, Senegal y Sierra Leona. El *trans*-1,4-polisopreno natural, que se conoce como gutapercha o balata y se obtiene de árboles de Sudamérica e Indonesia, proporciona un caucho menos puro que el isómero *cis*. Otra fuente de caucho natural comercial es el arbusto *Parthenium argentatum* o guayule, que crece en regiones cálidas y áridas, como los Estados del suroeste de Estados Unidos [2].

Este material se descubrió en el centro y sur de América. Los antiguos mesoamericanos (Mayas, Huastecas, Mixtecas, Zapotecas, Chichimecas, entre otros, todos ellos ubicados en la zona centroamericana, conocida anteriormente como México Antiguo [3]), tenían un juego de pelota, que era de goma, fabricada con un material que llamó la atención de los Españoles colonizadores por los saltos que ellas lograban. Los mayas también hacían un tipo de zapato de goma sumergiendo sus pies en una mezcla de látex.

El caucho fue usado también para fabricar tiras con el fin de sostener instrumentos de piedra y metálicos, unidos a mangos de madera, y para conformar mangos de instrumentos. Aunque los antiguos mesoamericanos no contaban con procesos de vulcanización, ellos desarrollaron métodos para tratar el caucho con resultados

similares, mezclando el látex crudo con varias savias y jugos de otras enredaderas [4].

A pesar de la potencialidad de este material, la mayoría de sus aplicaciones eran en pequeños volúmenes y el producto resultante no era duradero, era pegajoso, y en ocasiones se degradaba [4].

Actualmente se fabrican miles de artículos de caucho para usos muy diversos. El caucho es ampliamente utilizado en la fabricación de neumáticos, llantas, artículos impermeables y aislantes, entre otros productos, debido a las propiedades de elasticidad, resistencia a ácidos y sustancias alcalinas, hidrofobicidad y, además, aislamiento térmico y eléctrico que él presenta. Se disuelve con facilidad ante petrolatos, bencenos y algunos hidrocarburos [1].

3.1.2 Vulcanización Del Caucho

Es un proceso por medio del cual, al calentar el caucho crudo en presencia de azufre, se aumenta su dureza y resistencia al frío. En 1839, por accidente, un inventor de Boston, Charles Goodyear, dejó caer una mezcla de caucho y de azufre sobre una estufa caliente; éste fue el principio de la vulcanización, proceso que hace el caucho inmune a los elementos, transformándolo en un producto esencial en la era industrial [5].

Este proceso químico requiere de un incremento de presión y temperatura, mediante algún medio de transmisión de calor. Siendo un proceso irreversible, el compuesto de caucho sufre un cambio en su estructura química por el cual se hace menos plástico y más resistente al hinchamiento por líquidos orgánicos, mientras que las propiedades elásticas son mejoradas y se mantienen para un rango de temperatura mayor [6].

Este proceso irreversible permite obtener cauchos curados, como materiales termorígidos (no se derriten con el calor), y los saca de la categoría de los termoplásticos (como el polietileno y el polipropileno). Usualmente, el entrecruzamiento químico es realizado con el azufre pero existen otras tecnologías como los sistemas basados en peróxidos. Estas metodologías se suelen usar adicionando agentes aceleradores y retardadores [7].

El azufre es un material con singulares propiedades: en determinadas circunstancias cadenas con sus propios átomos. El carbono y el silicio también pueden formar esas cadenas y el proceso de vulcanización hace uso de este fenómeno. A lo largo de la molécula del caucho, hay un número de sitios que son

atractivos para los átomos de azufre; estos sitios son denominados sitios de cura. En cada sitio de cura, un átomo de azufre se puede unir a otros átomos de azufre formando cadenas que pueden crecer hasta que alcancen sitios de cura de otra molécula. Estos puentes de azufre son usualmente de 2 a 10 átomos de largo, en contraste con los polímeros más comunes en los que la "columna vertebral" de carbonos puedes ser varios miles de veces más larga [8].

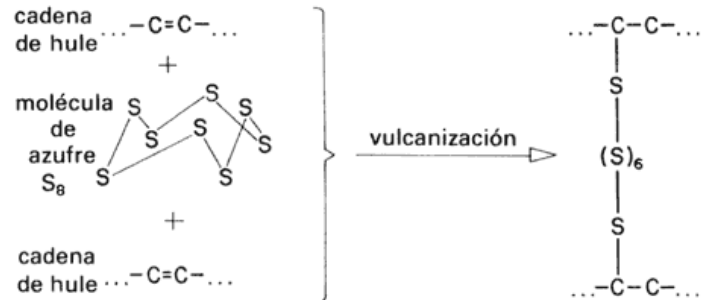


Figura 3.1. Mecanismo de vulcanización del caucho.

El proceso de vulcanización de caucho permite obtener un material, ampliamente utilizado a nivel industrial, y que corrientemente es empleado en una amplia gama de aplicaciones debido a sus muy diversas propiedades, entre las que se destacan [6]:

- El alto esfuerzo de tensión sobre un amplio rango de dureza.
- La muy alta resiliencia y baja generación de calor.
- Las buenas características como aislador eléctrico.
- La buena resistencia al desgaste, a la abrasión y a la fatiga.
- La posibilidad de trabajo continuo hasta 90°C, por períodos de 100 horas.
- La buena flexibilidad hasta -55°C sin adición de plastificantes.
- La posibilidad de ser usados con un amplio rango de productos químicos (glicoles, alcoholes, agua, etc).

En el proceso de vulcanización se utilizan, además del azufre, otras sustancias tales como:

- Los acelerantes de la vulcanización, para mejorar la rapidez a la que ocurra el proceso de vulcanización. Los acelerantes inorgánicos que se usan principalmente son: blanco de plomo, litargiro, cal y magnesia [9].
- Los antioxidantes, sustancias que retardan el deterioro del caucho natural ocasionado por el contacto que este tiene con el medio o con otras sustancias químicas del caucho. Los cambios en las propiedades físicas del

caucho, durante su deterioro, se atribuyen a la formación de enlaces cruzados y a la escisión del polímero [9].

- Las parafinas que evitan el agrietamiento de la pieza debido a la acción del ozono sobre el caucho [10].
- Los plastificantes químicos, sustancias que aceleran la reducción de viscosidad del caucho durante la masticación. Se utilizan antes de la vulcanización ya que el caucho es demasiado viscoso [9].
- Los activadores orgánicos, compuestos que también aumentan la velocidad de vulcanización al combinarse con los aceleradores. Esta mezcla permite disminuir los costos del proceso de vulcanización [9].
- Los retardadores, sustancias químicas que retardan el proceso de vulcanización sin afectarlo. Los más usados son el ácido salicílico, ácido benzoico, anhídrido ftálico y la tricloromelamina [10].
- Materiales reforzantes, compuestos usados para mejorar las propiedades mecánicas del caucho ya vulcanizado. El más conocido, y el que más se utiliza, es el negro de humo, sin embargo en los últimos años se han probado nuevos materiales para utilizarlos como materiales de refuerzo y entre los que se encuentran la sílice, el caolín, los carbonatos y la barita, compuestos de bajo costo dada su abundancia en la naturaleza [11, 12].

3.1.3 Procedimiento para la fabricación de las bandas de caucho

3.1.3.1 Mezclado de compuesto y Malaxador Banbury

En el malaxador Banbury (mezclador) se introduce la mezcla de caucho, negro de humo y otros productos químicos para obtener un material homogéneo. El tiempo de mezclado, el calor y las materias primas utilizadas son los factores decisivos en la composición del producto final. Por lo general, los ingredientes llegan a la planta en paquetes, ya pesados, o en cantidades a granel que son preparadas y pesadas allí por el técnico encargado de operar el equipo. Los ingredientes pesados se colocan en un transportador que los carga en el malaxador para iniciar el proceso de mezclado [13].

Para obtener el caucho, con el que se fabrican las bandas transportadoras, se combinan varios componentes que cumplen ciertas funciones, estos son, por ejemplo, los activadores, los antioxidantes, los antiozonizantes, las ceras para facilitar la extensión del caucho, los vulcanizadores, los pigmentos, los plastificantes, las arcillas para refuerzo y resinas.

3.1.3.2 Masticación

El laminado del caucho comienza con el proceso de masticación. Una vez finalizado el ciclo de mezclado anterior, el caucho se coloca en un laminador. Este proceso transforma la placa de caucho en una larga lámina al pasar a través de dos cilindros que giran en dirección opuesta y a diferentes velocidades [13].

3.1.3.3 Extrusores y calandrias

Las calandrias que se utilizan para producir láminas y perfiles, a partir de las planchas de caucho, constan de uno o varios (a menudo cuatro) cilindros a través de los cuales se fuerzan las planchas de caucho [13]. La calandria realiza las siguientes funciones:

- ✓ formar, a partir de la mezcla de caucho, una lámina uniforme de espesor y ancho definidos;
- ✓ aplicar un recubrimiento fino de caucho sobre un tejido (“recubrimiento” o “nivelado”)
- ✓ introducir el caucho en los intersticios del tejido mediante fricción.

Finalmente se realiza el proceso de vulcanización anteriormente explicado.

3.2 INCORPORACIÓN DE LA ARENA SILÍCEA MODIFICADA EN EL PROCESO DE OBTENCIÓN DE LAS BANDAS DE CAUCHO

3.2.1 Dosificación de la mezcla

Como se mencionó anteriormente, se contó con la colaboración de la empresa ICOBANDAS S.A para estudiar la utilización de la arena silíceo como material reforzante en la fabricación de bandas transportadoras. Se resalta que el interés fue incorporar esta materia prima en reemplazo de la sílice que la empresa comúnmente emplea en sus procedimientos cotidianos, usando los demás materiales involucrados en este proceso, con el fin de comparar las diferencias entre las características de las bandas fabricadas con la sílice y las obtenidas con la arena silíceo.

Se usó esta arena silíceo sometida a tres procesos: la primera correspondía a la arena libre de “grandes” impurezas y tamizada sin ningún tratamiento térmico ni químico (ARP), la segunda fue una arena tratada térmica (500°C) y químicamente (solución de H₂SO₄ 6M) (ARP250 500 6M) y la tercera fue una arena tratada térmica (500°C) y químicamente (solución de H₂SO₄ 6M), y molida en atricción

durante 6 horas (TTTQatri6h). Estos tres tipos de arena sílicea se describieron en los capítulos anteriores de este documento.

Para estudiar el efecto de la arena sílicea, sometida a diferentes tratamientos, como material reforzante en las mezclas para conformar las bandas transportadoras, se utilizó una fórmula de dosificación usada por la empresa ICOBANDAS S.A, conocida con la referencia BLA-086, cuya característica principal es su alto contenido de sílice utilizado en su fabricación. Esta etapa del proyecto fue coordinada y orientada por el Ing. Hugo Aristizabal, ingeniero de planta de esta empresa. Las bandas de caucho que se fabrican usando esta fórmula, son de color blanco y tienen un alto valor de resistencia a la abrasión; es por esto que se utiliza, generalmente, para el transporte de azúcar.

En la tabla 3.1 se indican las cantidades empleadas para la dosificación de las mezclas estudiadas, en las cuales se reemplazó completamente la sílice, muestra con alto contenido de SiO₂, por la arena sílicea, que además de contener SiO₂ tiene Al₂O₃ y otros, sometida a los tratamientos anteriormente mencionados.

Tabla 3.1 Formulación para las mezclas de caucho estudiadas, reemplazando la sílice por la arena sílicea ARP, ARP250 500 6M y TTTQatri6h.

Materia prima	Partes por Peso (phr)			
	BLA-086	BLA-086 ARP	BLA-086 ARP250 500 6M	BLA-086 TTTQatri6h
Caucho Polibutadieno	100	100	100	100
Sílice	50	---	---	---
ARP	---	50	---	---
ARP250 500 6M	---	---	50	---
TTTQatri6h	---	---	---	50
Antioxidante no manchante	10	10	10	10
Dióxido de Titanio	10	10	10	10
DOP	15	15	15	15
Ácido Esteárico	5	5	5	5
Óxido de Zinc	5	5	5	5
Azufre Rhenogrand S-80	3.1	3.1	3.1	3.1
Pluriol	2.5	2.5	2.5	2.5
Acelerante TMTD	1	1	1	1

El único cambio en estas dosificaciones fue el material reforzante, la arena de peña sometida a diferentes tratamientos, mientras que los demás componentes de la fórmula BLA-086 se mantuvieron iguales; en otras palabras, el reemplazo fue uno a uno (arena por sílice) sin “adecuar” las cantidades de las otras componentes considerando que la arena silíceo contiene, además, Al_2O_3 y otros elementos.

3.2.2 Parámetros a considerar en la conformación de las bandas de caucho

El caucho fue sometido a un proceso de masticación o desglase con el cual se alcanzó una viscosidad adecuada que permitió que el polímero fuera receptivo a los aditivos. El proceso de masticación se realizó en un molino laminador a una temperatura de 70°C y a una presión determinada (1160.30 psi), durante 5-8 minutos. Después de realizado este proceso, se procedió a incorporar alguno de los aditivos mezclados entre sí; este proceso es conocido como “Masterbatching”, proceso que incremento el tiempo de manipulación de la materia prima entre 10 y 12 minutos. Para finalizar el proceso de obtención de la mezcla, se adicionaron los acelerantes y se continuó con el proceso por 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 [14].

Esta mezcla bien tratada y consolidada, se llevó a la calandra donde se laminó hasta obtener un espesor determinado. Además la calandra se utilizó para laminar la muestra y unirla a una lona, que normalmente se utiliza en la conformación de las bandas, con el fin de estudiar las propiedades de adhesión entre caucho y lona.

Para finalizar, la mezcla se sometió al proceso de vulcanización. Este proceso comprende tres etapas: la inducción, el curado, y reversión o “plateau”. Durante el período de inducción no se produce entrecruzamiento del polímero. El tiempo de curado es aquel en el que se da al inicio del entrecruzamiento del polímero lo que le propicia rigidez a la mezcla. Durante el tiempo de reversión, la muestra comienza a disminuir sus propiedades elásticas, 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. Para el proceso de vulcanización de la mezcla se utilizó una prensa caliente, proceso que requirió de unos 15 minutos, a una temperatura de 150°C y una presión de 1450.38 psi, para su desarrollo [14].

3.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS BANDAS CONFORMADAS USANDO LA ARENA SILÍCEA MODIFICADA

Usando diversas técnicas de caracterización se determinaron las propiedades físicas de las bandas de caucho después del proceso de vulcanización, principalmente las propiedades mecánicas de los productos finales.

3.3.1 Reometría

Las pruebas de reología permiten determinar las características de la mezcla considerando el procesamiento de la misma sin vulcanizar. Con los resultados de este ensayo, se puede determinar el comportamiento de las mezclas de caucho a las fuerzas y temperaturas a las que se someterán durante los procesos de extrusión, calandrado y curado. Estas pruebas son utilizadas para establecer un control de calidad de la mezcla, en cada una de las etapas del proceso de conformado de las piezas, al interior de la fábrica [15, 16].

Para medir las propiedades reológicas se utilizó un reómetro de disco oscilante que permitió obtener los datos de tiempo y tasa de vulcanización [15,16]. Se trabajó con un reómetro marca Monsanto Rheometer 100S (figura 3.2), en el cual se introdujeron entre 7 y 9 gramos de mezcla de caucho, sin vulcanizar, utilizando una temperatura de vulcanización de 150°C, a una tasa de oscilación de 100 ciclos por minuto, considerando en la norma ASTM D-2084. Todos los reogramas que se tomaron, correspondientes a la fórmula BLA-086, fueron muy similares con pequeños cambios en los tiempos y tasas de vulcanización. Se obtuvo el reograma de la fórmula BLA-086, que se tomó como referente y otros tres reogramas que correspondían a la fórmula BLA-086 modificada en los que se cambio la sílice por la arena sílicea sometida a diferentes tratamientos. Estos reogramas se muestran en el anexo 1.



Figura 3.2 Reómetro usado para realizar los ensayos de reología de las muestras

Una gráfica general que indica las características de los reogramas es la que se muestra en la figura 3.3. En ella se resaltan tres regiones: Región A donde se pueden observar las características de viscosidad del caucho, la región B que indica cómo finalizó el proceso de vulcanización y la región C que indica la tasa de curado del caucho analizado.

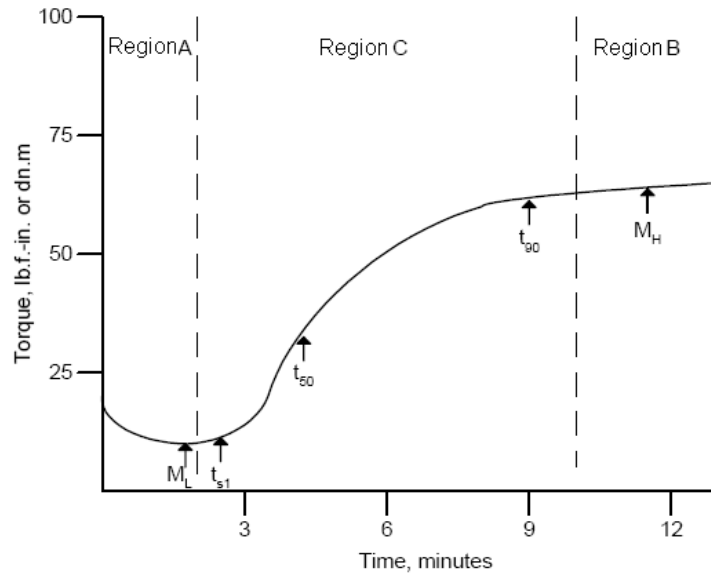


Figura 3.3 Reograma general donde se indican los resultados de reología de una mezcla típica de caucho [14].

- M_L : medida de la viscosidad del caucho antes de comenzar el proceso de vulcanización.
- t_{s1} : Tiempo en el que es seguro trabajar la mezcla sin prevulcanización.
- t_{50} y t_{90} : Tiempo que requiere la muestra para alcanzar el 50 y 90% del proceso de vulcanización. [17]. t_{90} es el punto de vulcanización óptimo.
- M_H : Indica la finalización del proceso de vulcanización.

Utilizando estos parámetros se pueden comparar los ensayos de reología realizados a las muestras de esta investigación.

Para la región B que aparece en la figura 3.3, se debe tener en cuenta que la gráfica debería presentar una línea recta, indicando así un proceso de vulcanización óptimo tanto en tiempo como en los enlaces que se deberían formar. Si la gráfica tiende a seguir creciendo en esta zona, significa que el proceso de vulcanización requiere más tiempo, y si lo que aparece es un decrecimiento en la

curva, esto significa que se presenta un proceso de reversión en donde no se están favoreciendo los enlaces con el caucho sino que, por el contrario, se están desuniendo. Por este motivo es importante que las gráficas reométricas tiendan a tener una curva que tienda a saturarse en la región B pero que tampoco disminuya, tendencia que presentan los reogramas de las 3 muestras que contenían arena de peña, sin y con tratamientos, que se muestran en el anexo 1.

Tabla 3.2 Propiedades reológicas correspondientes a mezclas caucho-arena de peña a diferentes condiciones cuyas dosificaciones se indican en la tabla 3.1.

Propiedades	BLA-086	BLA-086 ARP	BLA-086 ARP250 500 6M	BLA-086 TTTQatri6h
M_L	8.29	3.53	0.54	4.02
t_{s2}	2:55	3:37	3:22	2:23
t₅₀	4:24	5:08	5:22	4:49
t₉₀	6:56	6:44	8:27	9:37
M_H	26.04	29.29	28.04	23.82

En la tabla 3.2 se indican los valores de los principales parámetros que se determinaron de los reogramas de las muestras estudiadas (ver figuras 3.3 y las del anexo 1). Analizando los resultados de la tabla 3.2 se observa un aumento general en los tiempos de vulcanización (t_{90}), siendo más evidente en las muestras ARP250 500 6M y TTTQatri6h. Esto indica que los tratamientos térmico, químico y de molienda a los que es sometida la arena, ocasiona un aumento drástico en los tiempos de vulcanización, llevado a un proceso más largo.

Un hecho bastante cuestionable y curioso es el relacionado con el tratamiento químico que se le realizó a la arena, ya que se esperaba un resultado completamente diferente, no un aumento del tiempo de vulcanización, ya que se habían incorporado a las muestras grupos sulfatos (SO_4^-), como mostró en el capítulo 3, de los que se esperaba participaran muy activamente en el proceso de vulcanización.

Una justificación a esta repuesta, por parte de los materiales estudiados, podría estar relacionada con el hecho de que estos sulfatos no se encontrarían inmersos en la estructura del material, simplemente se habrían ubicado en la superficie y no propiciaron los grandes cambios estructurales que se requerían para incrementar la actividad química de la arena. Las impurezas que contenía el material también debieron influir para que estos tiempos de vulcanización aumentaran.

3.3.2 Resistencia a la abrasión, dureza y pruebas de adhesión

Antes de enunciar los resultados de estos ensayos es necesario indicar que estos fueron realizados a la banda de caucho conformada con la mezcla dosificada que normalmente se usa en la empresa, denominada BLA-086, y a la banda de caucho conformada con la mezcla en la que se reemplazó la sílice por la arena de peña con los diferentes tratamientos, la que se rotuló como TTTQatri6h.

La resistencia a la abrasión se define como la resistencia que presenta una mezcla vulcanizada al desgaste ocasionado por el contacto de este material con una superficie abrasiva en movimiento; por lo general se registra como el peso de material perdido en la unidad de tiempo [15].

La medición de la resistencia a la abrasión de una pieza se realiza bajo condiciones predefinidas de carga, velocidad y tipo de contacto a la superficie abrasiva. Las pruebas estándar que se realizan en el 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 contribuyen a la abrasión son complejos y varían apreciablemente de acuerdo a la aplicación que se le va a dar al caucho. Sin embargo estas pruebas de resistencia a la abrasión se utilizan para controlar la calidad de los productos de caucho destinados a una cierta funcionalidad [16]. Estas mediciones se realizaron empleando un equipo Gibitre Instruments como el que se muestra en la figura 3.4, equipo que se encuentra en el laboratorio de pruebas físicas de la empresa ICOBANDAS S.A, y cumple con la norma ISO 4649. Los valores de resistencia a la abrasión obtenidos para las diferentes bandas, conformadas con las mezclas de interés, indican en la tabla 3.3.



Figura 3.4. Abrasímetro utilizado para realizar las pruebas de abrasión de las bandas de caucho.

También se realizan mediciones de gravedad específica a las bandas de interés, tomando una pequeña muestra de cada una de las bandas obtenidas y sumergiéndolas en diferentes líquidos que se encuentran calibrados considerando diferentes valores de densidad. Este valor de gravedad específica se registró debido a que es una variable importante para obtener los valores de abrasión de las bandas conformadas para su estudio.

Adicional a las pruebas de abrasión, a las bandas de caucho de interés también se les realizó la prueba de dureza “Shore A”, ensayo que es muy importante a nivel industrial ya que permite tener una idea a cerca de la adherencia del material. Este ensayo también se realizó considerando el valor de dureza de la banda conformada con la mezcla de la fórmula BLA-086, con la que trabaja la empresa, como referente. Este ensayo se realizó utilizando un durómetro como el que se muestra en la figura 3.5 y los valores de dureza obtenidos, para las bandas que se estudiaron, se indican en la tabla 3.3.



Figura 3.5. Durómetro “Shore A” usado para medir la dureza de las bandas de caucho de interés.

Otro ensayo que realizó para determinar la adhesión de las bandas de interés, consistió en medir la fuerza necesaria para separar las capas de caucho (CC) y capas caucho-lona (CL). Estos dos valores son muy importantes, a nivel industrial, ya que permiten conocer qué tan fuertes son los acoples caucho-caucho y caucho-lona, que constituyen ciertos tipos de bandas transportadoras si se consideran diferentes aplicaciones industriales para las mismas. Para obtener esta información se utilizó un equipo como el que se muestra en la figura 3.6 y los valores obtenidos para las diferentes bandas ensayadas, se indican en la tabla 3.3.



Figura 3.6. Equipo utilizado para la realización de las pruebas de adhesión de Caucho-Caucho (CC) y Caucho-Lona (CL)

Tabla 3.3 Resultados obtenidos de las pruebas a las que se sometieron las bandas de caucho ensayadas.

Propiedades	BLA-086	BLA-086 TTTQatri6h
Abrasión (mm ³)	90-100	317
Dureza "Shore A"	57	48
Gravedad Específica	1.17	1.16
Adhesión CC (PIW)	167	0
Adhesión CL (PIW)	138	0

Observando los resultados indicados en la tabla 3.3, se pueden destacar varios aspectos de los mismos. El valor de abrasión de la banda de caucho conformada utilizando la arena sílicea, la TTTQatri6h, presenta un valor alto de desgaste con relación a la banda BLA-086, lo que indica que la primera banda resiste muy poco al desgaste o sea que con rozamientos pequeños sufre daños considerables. Por otro lado, con respecto a la dureza ocurre algo similar, no con una gran diferencia como el anterior: el valor de la dureza de la banda TTTQatri6h tiene un menor valor que el de la banda de referencia BLA-086, indicando que no se mezclan de la mejor manera la arena sílicea con el caucho (baja adherencia). Un gran inconveniente se presenta observando los valores relacionados con las pruebas de adhesión de la banda que contiene la arena tratada, su valor es cero, lo que significa que los acoples entre Caucho-Caucho y Caucho-Lona no son lo suficientemente fuertes y se desgarran con facilidad. Estos resultados se podrían justificar una de las conclusiones enunciadas en el capítulo 2, en donde se

enfaticaba en el pequeño valor del área superficial que presentaba la arena silíceas, lo que conduce a concluir que ella no tendría una alta actividad superficial, por lo que no se puede considerar la acción reforzante de la arena ya que no se mezcló de manera óptima con el caucho.

3.4 CONCLUSIONES PREVIAS

1. Las pruebas reológicas realizadas a las mezclas utilizadas para conformar las bandas de caucho usando la arena silíceas, sin y con tratamientos, mostraron un comportamiento muy similar a las que presentaba la mezcla de la banda BLA-086, solo se incrementó el tiempo de vulcanización, alcanzando una saturación óptima. Este resultado indica que la arena silíceas se puede utilizar para conformar bandas vulcanizadas con mezclas de caucho.

2. Se esperaba que la banda a la que se le adicionó la arena silíceas TTTQatri6h, presentara mejores resultados de abrasión y de adhesión ya que este material contenía grupos sulfatos que deberían favorecer una mejor combinación en la mezcla durante el proceso de vulcanización, sin embargo no fue así. Este resultado pudo ser ocasionado porque los sulfatos no se introdujeron muy profundamente en la estructura del material, simplemente se ubicaron en la superficie y no generaron grandes cambios estructurales que se buscaban.

3. Tal como se observa en la tabla 3.3, la única componente que se modificó en la dosificación, fue la arena silíceas, sin y con tratamientos, pero también se habría podido variar tanto la cantidad como la naturaleza de los demás materiales (acelerantes, retardantes, entre otros) y determinar la dosificación más favorable de ellos para obtener las bandas de caucho con mejores características. Es una metodología que se debería considerar a futuro buscando trabajar con la arena silíceas para la fabricación de bandas transportadoras.

3.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Simpson R. B. "Rubber Basics". Rapra Technology limited. United Kingdom. 2002.

[2] Wade D. "El río, exploraciones y descubrimientos en la selva amazónica". Editorial Banco de la República. No 22, p: 276, 2006.

[3]http://www.conevyt.org.mx/colaboracion/colabora/objetivos/libros_pdf/mvn_lecc2.pdf/ Los pueblos mesoamericanos, p: 21-22, 21 de Junio de 2011.

- [4] Beadle, Clayton. "Rubber; Production and Utilization of the Raw Products." Jesson Press, vol 5, p: 4-22, 2008.
- [5] David, Wade. "El río, exploraciones y descubrimientos en la selva amazónica". Editorial Banco de la República. No 22, p: 277, 2006.
- [6] Castaño N. "Historia del caucho", p: 7-21.
- [7] Yuxi J, *et al.* "Integrated processing structure property analysis on rubber in-mold vulcanization". European Polymer Journal, European Polymer Journal, vol 45, p: 1759-1764, 2009.
- [8] Kumar, Nijasure, Avinash M. "How to Alter Molecular Structure and Influence Physical Properties". Springer India. Vulcanization of Rubber, vol 2, p: 55-59, 1997.
- [9] Hofman W. "Vulcanization and Vulcanizing Agents". Mac Laren and Sons. Primera edición, p: 80-160, 1967.
- [10] Forrest M. "Rubber Analysis - Polymers, Compounds and Products". Rapra Technology Limited. Vol 12, No 7, p: 28-40, 2001.
- [11] Jacob C., Bhowmick A. "Utilization of powdered rubber vulcanizates as a filler". Rubber World. Vol 227, p: 43-45, 2002.
- [12] Crowther B. "Handbook of Rubber Bonding". Rapra Technology Limited. Primera edición, p: 137-3148, 2001.
- [13] Mark J., Erman B., Eirich F. "Science and technology of rubber". San diego. Elsevier, 2005.
- [14] Mejía, J. E., "Estudio del caolín como material de relleno en el proceso de fabricación de bandas transportadoras de caucho elaboradas por la empresa Icobandas S.A". Popayán, Colombia. Trabajo de Grado. Universidad del Cauca, 2010.
- [15] Ciullo P., Hewitt N. "THE RUBBER FORMULARY". Noyes Publications. Quinta edición, p: 48-71, 1999.
- [16] Brown P., Butler T., Hawley W. "Ageing of Rubber - Accelerated Heat Ageing Test Results". Smithers Rapra Technology. Primera edición, p: 3-23, 2001.
- [17] Rodgers B. "Rubber Compounding: Chemistry and Applications". Marcel Dekker Inc. Primera edición, p: 40-90, 2004.