

**DETERMINACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS
DE CATALIZADORES Al/Fe PILC CONFORMADOS MEDIANTE EXTRUSIÓN Y
MICROESFERAS**

EULER MANUEL INAMPUES CALPA

**UNIVERSIDAD DE NARIÑO
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA DE INGENIERA CIVIL
SAN JUAN DE PASTO
2019**

**DETERMINACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS
DE CATALIZADORES Al/Fe PILC CONFORMADOS MEDIANTE EXTRUSIÓN Y
MICROESFERAS**

EULER MANUEL INAMPUES CALPA

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de
Ingeniero Civil**

**Director:
PhD. Luis Alejandro Galeano
Coordinador del proyecto Agua Potable Nariño-SGR.**

**Codirector:
Ing. Javier Oswaldo Mesías
Docente Facultad de Ingeniería**

**UNIVERSIDAD DE NARIÑO
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA DE INGENIERIA CIVIL
SAN JUAN DE PASTO
2019**

NOTA DE RESPONSABILIDAD

Las ideas y conclusiones abordadas en este Trabajo de Grado son responsabilidad del autor.

Artículo 1 del Acuerdo No. 324 de Octubre 11 de 1966, emanado del honorable Consejo Directivo de la Universidad de Nariño.

“La Universidad de Nariño no se hace responsable de las opiniones o resultados obtenidos en el presente trabajo y para su publicación riman las normas sobre el derecho de autor”.

Artículo 13, Acuerdo No. 005 de 2010, emanado del Honorable Consejo Académico.

Nota de aceptación:

Firma del presidente del jurado

Firma del jurado

Firma del jurado

San Juan de Pasto, 18 de Enero de 2019

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi agradecimiento a mi director y codirector de trabajo de grado, D. Alejandro Galeano e Ing. Javier Mesías, por su tiempo y colaboración durante el desarrollo del trabajo de grado.

A cada uno de los integrantes del grupo de investigación GIMFC de la universidad de Nariño por su colaboración en la realización de los ensayos catalíticos y pruebas texturales.

A la facultad de ingeniería civil por la disposición y préstamo de implementos y equipos del laboratorio de suelos y pavimentos.

Agradezco el soporte financiero vía beca de formación de pregrado por periodo de seis (6) meses con cargo al proyecto Agua Potable Nariño –SGR (BPIN 2014000100020).

RESUMEN

El presente trabajo de investigación detalla el estudio que se realizó con el fin de definir los mejores parámetros de conformado del catalizador Al/Fe-PILC desarrollado por el Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis (GIMFC) de la universidad de Nariño para su aplicación activando la tecnología de oxidación avanzada (TAO) Peroxidación Catalítica en Fase Húmeda (PCFH). Esto se logró con base en las propiedades reológicas del precursor de conformado y las propiedades mecánicas y fisicoquímicas del material conformado. El precursor de conformado fue una mezcla de catalizador Al/Fe-PILC en su forma intercalada (Al/Fe-INT) con un aglomerante capaz de mejorar la capacidad de moldeo (propiedades reológicas), las propiedades mecánicas (resistencia a la compresión, atrición y tenacidad) y modificar en el menor grado posible las propiedades fisicoquímicas (área superficial, área de microporo, eliminación de fenol y eliminación de TOC) de los conformados finales.

El mejor aglomerante resultó la arcilla natural denotada como BV, con un índice de plasticidad (IP) de 110,80% y una vez se mezcló con el catalizador proporcionó a la mezcla precursora de conformado un IP de 19,40%. Mediante un diseño experimental 2^2 se determinó la relación óptima catalizador/Aglomerante (67/33) (p/p) y liquido/solido (44/100) (v/p), las cuales fueron mantenidas para el conformado de los especímenes en los demás diseños experimentales. Mediante un análisis de varianza (ANOVA) se definió que la mejor velocidad de extrusión fue a 3,5 mm/min y la mejor forma extruida fue la rasching. Mediante un diseño experimental 3^2 se definió las mejores dimensiones del catalizador extruido, las cuales en su forma cilíndrica fueron de 4,5 mm tanto en su sección transversal como en su longitud. Mediante un diseño experimental 2^2 se definió el punto de operación óptimo del equipo granulador para el conformado de microesferas, el cual resultó en una velocidad en la escala de 7,6 (50,88 rpm) y una inclinación de 14,40° en el plato del equipo. El conformado por extrusión fue mejor que la preparación de microesferas. En la extrusión se obtuvo conformados con tamaños homogéneos y los extruidos fueron más fuertes que las microesferas. Las propiedades mecánicas del extruido óptimo (4,5 mm de sección transversal y longitud) fueron de 144,49 N en resistencia a la compresión y 0,0321 de atrición.

Palabras clave: Plasticidad, Conformado catalizador PILCs, Propiedades mecánicas extruidos y microesferas.

ABSTRACT

This research work details the study carried out to define the best forming process parameters of Al/Fe-PILC catalysts developed by the Functional Materials Group Research (GIMFC, by its Spanish acronym) of the University of Nariño to be applied in Catalytic Wet Peroxide Oxidation (CWPO) Advanced oxidation technology (OAT). This was achieved based on the rheological properties of the paste and the mechanical and physical chemical properties of the catalyst pieces. The paste composition was a mixture of Al/Fe-PILC catalyst (intercalated) and a pure clay (binder), which improve the rheological behavior, mechanical properties (compression strength, attrition and toughness) and maintain the physical chemical properties of the active phase as well as possible.

The natural clay denoted BV was the best, its plasticity index (PI) was 110,80% and 19,40% when this was mixed with Al/Fe-PILC catalyst (intercalated). A 2^2 factorial design was used to determine the best Catalyst/Binder ratio (67/33) (w/w) and liquid/solid ratio (44/100) (v/w), these ratios was used in all other experimental designs. After an analysis of variance (ANOVA), it was determined that the best speed of extrusion is 3,5 mm/min and the best extrudate shape is rasching. A 3^2 factorial design was used to determine the best size of the extrudate, which in cylindrical extrudates was 4,5 mm both in diameter and length. A 2^2 factorial design was used to determine the best operation point of the granulation pan, this point was at 7,6 (50,88 rpm) on the speed scale and 14,40° tilt angle in the pan. The extrusion was better than granulation. The extrusion resulted with homogeneous size particles and extrudates were stronger than microsphere. The mechanical properties of the best extrudate (4,5 mm in diameter and length) was 144,49 N in compressive strength and 0,0321 in attrition.

Keywords: Plasticity, Forming process parameters of PILCs, Mechanical properties extrudates and microsphere.

CONTENIDO	Pág.
INTRODUCCIÓN	17
1. PROTOCOLOS PARA DETERMINAR LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS MATERIALES	30
1.1 RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN SIMPLE	30
1.2 ATRICIÓN	32
1.3 TENACIDAD	33
2. MEZCLA PRECURSORA DE CONFORMADO	35
2.1 CARACTERIZACIÓN	35
2.2 DISEÑO EXPERIMENTAL EFECTO NATURALEZA DEL AGLOMERANTE (DENA)	39
2.2.2 Óptimo global-DENA	50
3. EXTRUSIÓN	52
3.1 DISEÑO EXPERIMENTAL EFECTO VELOCIDAD DE EXTRUSIÓN Y FORMA DE EXTRUIDOS (DEVFE)	53
3.1.1 Análisis estadístico-DEVFE.	56
3.1.2 Óptimo global-DEFVE.	58
3.2 DISEÑO EXPERIMENTAL EFECTO DEL TAMAÑO DEL EXTRUIDO (DETE)	59
3.2.1 Análisis estadístico-DETE:	62
3.2.2 Óptimo global-DETE	64
4. PREPARACIÓN DE MICROESFERAS	66
4.1 DISEÑO EXPERIMENTAL EFECTO PARAMETROS PREPARACION DE MICROESFERAS (DEPM)	67

4.1.1 Análisis estadístico-DEPM.	70
4.1.2 Óptimo global-DEPM.	72
5. CONCLUSIONES	74
6. RECOMENDACIONES	76
BIBLIOGRAFIA	77
ANEXOS	80

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Clasificación de los minerales arcillosos más comunes	21
Tabla 2. Valores de los límites de Atterbeg según el mineral de arcilla	22
Tabla 3. Diferentes tipos de las formas del catalizador y los tipos de reactor en los cuales son utilizados	26
Tabla 4. Espectroscopía de absorción atómica (EAA) arcillas de partida (aglomerantes)	36
Tabla 5. Fluorescencia de Rayos X (FRX) arcillas naturales de partida (aglomerantes)	36
Tabla 6. Composición mineralógica semicuantitativa, arcillas de partida	36
Tabla 7. Límites de Atterberg arcillas de partida (aglomerante)	36
Tabla 8. Matriz de experimentos (DOE): Efecto naturaleza de aglomerante	39
Tabla 9. Límites de Atterberg muestras Bloque C1	41
Tabla 10. Límites de Atterberg muestras Bloque C2	41
Tabla 11. Límites de Atterberg muestras Bloque C3	42
Tabla 12. Límites de Atterberg Bloque BV	43
Tabla 13. Intervalos de moldeo mezcla precursora de conformado	43
Tabla 14. Asignación de factores y niveles- DENA	47
Tabla 15. ANOVA para la respuesta resistencia a la compresión-DENA	48
Tabla 16. ANOVA para la respuesta atrición-DENA	49
Tabla 17. ANOVA para la respuesta tenacidad-DENA	49
Tabla 18. Óptimo para cada respuesta fisicoquímica-DENA	50
Tabla 19. Valores óptimos de las variables respuesta empleando la combinación óptima de los factores estudiados para el bloque 4 (BV)	51
Tabla 20. Niveles de operación Extrusión	53
Tabla 21. Matriz de experimentos: efecto velocidad extrusión y forma del extruido	54
Tabla 22. ANOVA multifactorial para la respuesta resistencia a la compresión-DEVFE	57
Tabla 23. ANOVA multifactorial para la respuesta atrición-DEVFE	57

Tabla 24. ANOVA multifactorial para la respuesta tenacidad-DEVFE	57
Tabla 25. Tabla de Medias para la respuesta resistencia a la compresión-DEVFE	58
Tabla 26. Tabla de Medias para para la respuesta atrición-DEVFE	58
Tabla 27. Tabla de Medias para la respuesta tenacidad-DEVFE	58
Tabla 28. Condiciones de las respuestas experimentales en la deseabilidad global-DEVFE	59
Tabla 29. Matriz experimental tamaño conformado	60
Tabla 30. Asignación de factores y niveles diseño experimental	62
Tabla 31. ANOVA para la respuesta resistencia a la compresión-DETE	62
Tabla 32. ANOVA para la respuesta atrición-DETE	63
Tabla 33. Óptimo respuestas fisicoquímicas-DETE	64
Tabla 34. Valores óptimos y ponderación de las variables respuestas-DETE	64
Tabla 35. Niveles de velocidad de rotación del equipo de producción de microesferas	67
Tabla 36. Matriz de experimentos (DOE): Efecto parámetros preparación de microesferas	67
Tabla 37. Equivalencias de las series ASTM en unidades SI	68
Tabla 38. Tamaño de partícula obtenido en la preparación de microesferas	68
Tabla 39. Asignación de factores y niveles-DEPM	70
Tabla 40. ANOVA para la respuesta esfuerzo de tracción-DEPM	70
Tabla 41. ANOVA para la respuesta atrición-DEPM	71
Tabla 42. Óptimo respuestas fisicoquímicas-DEPM	72
Tabla 43. Valores óptimos y ponderación de las variables respuesta –DEPM	72

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Relación volumen-contenido de agua muestra de arcilla	22
Figura 2. Carta de plasticidad	23
Figura 3. Representación esquemática pilarización de arcillas	24
Figura 4. Diferentes boquillas o dados de la extrusora	25
Figura 5. Diferentes formas prismáticas en catalizadores sólidos	25
Figura 6. Conformado con presencia de desgarramiento	27
Figura 7. Sistemas de granulación	27
Figura 8. Equipo Texturómetro LS1- LLOYD	30
Figura 9. Montaje prueba de atrición	32
Figura 10. Aplicación de la carga y grafica en la prueba de tenacidad	34
Figura 11. Catalizador Al/Fe-PILC preparación a 1,3 kg	35
Figura 12. Arcillas Naturales BV, C1, C2 y C3 (Aglomerantes)	35
Figura 13. Difractogramas de rayos X en polvo para arcillas naturales de partida (aglomerantes)	37
Figura 14. Carta de plasticidad arcillas de partida (aglomerantes)	38
Figura 15. Contracción arcillas de partida (aglomerantes): (a) Secado rápido, (b) Secado progresivo.	38
Figura 16. Carta de plasticidad Bloque C1	41
Figura 17. Carta de plasticidad Bloque C2	42
Figura 18. Carta de plasticidad Bloque C3	42
Figura 19. Carta de plasticidad Bloque BV	43
Figura 20. Deformación unitaria vs Fuerza del ensayo resistencia a la compresión-DENA	45
Figura 21. Fractura conformados en prueba a la compresión simple: (a) Fragmentación de espécimen. (b) Desmoronamiento del espécimen	46

Figura 22. Deflexión vs Fuerza en ensayo flexión a tres puntos-DENA	46
Figura 23. Superficie de respuesta resistencia a la compresión-DENA	48
Figura 24. Superficie de respuesta para Atrición-DENA	49
Figura 25. Superficie de respuesta para tenacidad-DENA	50
Figura 26. Superficie de la función de deseabilidad-DENA	51
Figura 27. Dispositivo de extrusión	52
Figura 28. Montaje Extrusión	52
Figura 29. Extruidos obtenidos en diferentes longitudes	55
Figura 30. Conformados por extrusión: (a) antes de la calcinación y (b) después de la calcinación	55
Figura 31. Deflexión vs Fuerza Ensayo flexión a tres puntos-DEVFE	56
Figura 32. Extruidos a diferentes diámetros y longitudes	60
Figura 33. Resistencia a la compresión vs longitud/diámetro de extruidos	61
Figura 34. Superficie de respuesta resistencia a la compresión-DETE	63
Figura 35. Superficie de respuesta atrición-DETE	63
Figura 36. Superficie de la función de deseabilidad-DETE	64
Figura 37. Granuladora de disco	66
Figura 38. Micro-esferas conformadas	69
Figura 39. Fractura en microesferas conformadas: (a) Fractura diametral, (b) Desmoronamiento	69
Figura 40. Superficie de respuesta esfuerzo de tracción-DEPM	71
Figura 41. Superficie de respuesta para atrición-DEPM	72
Figura 42. Superficie de la función de deseabilidad –DEPM	73

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A.Actividades preliminares complementarias.	81
ANEXO B.Ensayo catalitico de los materiales conformados en la degradacion PCFH de fenol.	83
ANEXO C.Resultados propiedades físico-químicas del diseño experimental efecto naturaleza del aglomerante (DENA).	84
ANEXO D.Resultados propiedades fisicoquímicas anova y medias del diseño experimental efecto velocidad de extrusión y forma de extruidos (DEVFE).	90
ANEXO E.Resultados propiedades fisicoquímicas diseño experimental efecto del tamaño del extruido (DETE).	90
ANEXO F.Resultados propiedades fisico-químicas del diseño experimental efecto parámetros preparación de microesferas (DEPM).	94

GLOSARIO

ADSORCIÓN: Es el fenómeno de sorción en el que una sustancia A (adsorbato) presente en una fase fluida (líquido o gas) queda adherida a la superficie de una sustancia B en fase sólida (adsorbente). No hay transferencia de masa entre las fases, sino que el adsorbato crea una capa superficial sobre el adsorbente.

ANÁLISIS DE VARIANZA (ANOVA): Es una de las técnicas estadísticas más utilizadas para comparar grupos de medidas y normalmente se emplea para establecer semejanzas y diferencias entre tres o más grupos distintos. A través de ANOVA se establece un análisis para evaluar comparativamente unos resultados en distintas clasificaciones o grupos. De esta manera, es posible calcular si los valores medios son iguales en los distintos grupos estudiados.

ÁREA DE MICROPORO: Corresponde al área de poros en la estructura del catalizador con tamaños menores a 3 nm.

ÁREA SUPERFICIAL: Es una propiedad de fundamental importancia ya que controla la interacción química entre sólidos y líquidos o gases; el efecto de un catalizador es proporcional a su área superficial por lo que es deseable que sea lo mayor posible.

CATÁLISIS HOMOGÉNEA: El catalizador y el sistema reactivo forman un sistema homogéneo con una sola fase. Son reacciones en fase gas o en disolución, por ejemplo catálisis ácido-base.

CATÁLISIS HETEROGÉNEA: La reacción se produce en una región interfacial. Así, para una reacción donde los reactivos están en fase gas o disolución el catalizador se suele presentar en forma de sólido.

DISEÑO DE EXPERIMENTOS (DOE): Modelos estadísticos clásicos cuyo objetivo es averiguar si unos determinados factores influyen en una variable de interés y si existe influencia de algún factor cuantificar dicha influencia.

DISEÑO ESTADÍSTICO CENTRAL COMPUESTO: Son un diseño factorial o factorial fraccionado con puntos centrales, ampliado con un grupo de puntos axiales (también denominados puntos de estrella) que permiten estimar la curvatura de la superficie de respuesta.

DISEÑO ROTABLE Y ORTOGONAL: Características de un diseño experimental con puntos estrella en una distancia haciendo que la varianza de la respuesta

predicha sea la misma para todos los puntos y además en una distancia axial que se asegura que todos los términos de segundo orden son ortogonales de cualquier otro.

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (EAA): Es una técnica para determinar la concentración de un elemento metálico determinado en una muestra. Puede utilizarse para analizar la concentración de más de 62 metales diferentes en una solución.

FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX): Es una técnica de espectroscopia atómica, esta se basa en las transiciones de electrones de los átomos que se producen cuando una radiación electromagnética de cierta energía incide con el material en estudio, produciendo una excitación del átomo, el cual pasa de un estado basal (estable) a otro de mayor energía (inestable) de lo que resultan transiciones en diferentes estados energéticos en el átomo, los cuales son únicos para cada átomo en particular.

MATERIA ORGÁNICA NATURAL: Material orgánico que se forma a partir de plantas y animales presentes en aguas naturales (en estado natural o sin tratar), como por ejemplo en lagos, ríos y embalses.

TECNOLOGÍA DE OXIDACIÓN AVANZADA (TAO): Implican procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de contaminantes; siendo especialmente efectivos para la oxidación de materia orgánica.

INTRODUCCIÓN

El grupo de Investigación GIMFC de la universidad de Nariño en el desarrollo del proyecto denominado “**Aplicación de la tecnología de oxidación avanzada PCFH para mejorar la calidad de agua potable en el Departamento de Nariño**” financiado por el Sistema General de Regalías, formó componentes de investigación en las áreas de microbiología, química, ingeniería, estadística y matemáticas con actividades específicas en cada área que permitieran culminar exitosamente los objetivos del proyecto. Éste macro proyecto prevé el desarrollo de una alternativa tecnológica de tratamiento que permita mejorar a mediano plazo la calidad del agua de consumo en todo el Departamento de Nariño. En éste contexto, la presente investigación definió las mejores condiciones de conformado del catalizador Al/Fe PILC, para su aplicación como sólido activo en la eliminación de contaminantes mediante la tecnología de oxidación PCFH, en reactores de flujo continuo tipo, CSTR, lecho fijo o lecho fluidizado. El macro proyecto se enfoca en el desarrollo de dos prototipos de tratamiento: uno para su aplicación en acueductos rurales y veredales y otro para complementar sistemas de tratamiento convencional en acueductos urbanos del Departamento de Nariño. Según el Instituto Departamental de Salud, en el departamento de Nariño el 77,5% de la población tiene acceso a sistemas de acueducto y tan solo el 28% cuenta con el suministro de agua apta para el consumo humano.

La implementación de la tecnología PCFH en el ámbito de la potabilización de agua permitiría mejorar la eliminación de Materia Orgánica Natural (MON) de baja degradabilidad como sustancias precursoras para la formación de subproductos nocivos para la salud, durante el tratamiento de desinfección convencional con cloro¹. Esto se espera impacte favorablemente la calidad del agua de consumo mediante la disminución de problemas de salud como los intestinales y cáncer de estómago ocasionados según Rodríguez, *et al.*², por ingestión prolongada de MON y agentes patógenos provenientes de las fuentes de abastecimiento de los acueductos.

¹ RODRIGUEZ, Manuel. J., RODRIGUEZ, Germán., SERODES, Jean., SADIQ, Rehan. Subproductos de la desinfección del agua potable: formación, aspectos sanitarios y reglamentación. En: Interciencia. 2007, vol. 32, No11. p.750.

² Ibíd., p.752-753

Definición del problema

Según Gil, A.³ los catalizadores a base de arcillas pilarizadas exhiben buenas propiedades físico-químicas (elevada superficie específica, alta capacidad de adsorción, hidroplasticidad, estabilidad de la estructura en procesos térmicos) que optimizan procesos de adsorción y separación selectiva, procesos de oxidación avanzada para la depuración de aguas residuales, procesos de oxidación completa de compuestos orgánicos volátiles y procesos para la producción de combustibles, entre otros.

Las condiciones físicas a las que son sometidos los catalizadores dentro de los reactores, donde ocurren las reacciones son desfavorables generando disgregación por rozamiento entre partículas y fractura por la agitación continua al interior de los reactores CSTR y el movimiento aleatorio de los catalizadores causado por el flujo en reactores de lecho fluidizado, ocasionando la necesidad de cambiar el catalizador de manera muy frecuente. Esta frecuencia debe obedecer más a la normal disminución de la actividad del catalizador dentro de los reactores y no por su deterioro físico. Según Smith⁴ las acciones necesarias de puesta a punto de los reactores requieren cambiar el catalizador deteriorado y pueden generar operaciones muy costosas si estas se hacen a intervalos muy frecuentes, causando que el proceso resulte inviable económicamente.

La recuperación del catalizador resulta más sencilla llevarla a cabo en reactores con catalizadores sólidos en comparación a los catalizadores que involucren catálisis homogénea; además, en la catálisis heterogénea el elevado tamaño de partícula del catalizador conformado (1-5 mm), hace que los procesos y mecanismos de separación resulten económicamente más factibles, ya que se evitan costosos filtros si este estuviera en polvo. En reactores de lecho fijo la recuperación del catalizador para su reactivación se simplifica aún más, ya que el catalizador está empacado y distribuido en columnas dentro del reactor.

Los valores de las propiedades mecánicas como la resistencia a la compresión, atrición y tenacidad nos permiten presumir que a mayores valores, los catalizadores tendrán una menor tasa de degradación mecánica y un mayor periodo de vida útil; esto garantizará que el material sea cambiado o regenerado solo cuando el catalizador sufra un envenenamiento o una desactivación seria de sus centros activos. Para determinar y cuantificar el valor de estas propiedades mecánicas se utilizan y aplican pruebas destructivas, referidas a protocolos de acuerdo con las normas técnicas colombianas (NTC), americanas (ASTM) o alemanas (DIN) para su comparación y validez en materiales específicos como el concreto, acero o

³GIL, A. Materiales porosos basados en arcillas pilareadas: Control de su estructura para aplicaciones medioambientales y energeticas. En: Avances en Ingeniería y ciencia, 2012, vol.3, No 1. p 137-148.

⁴ SMITH, J. Ingeniería de la cinética química. 6ta Ed. New York: McGraw Hill. 1991, p.639.

madera, entre otros. De esta manera, para caracterizar y cuantificar las propiedades mecánicas como: resistencia a la compresión, atrición y tenacidad de los catalizadores Al/Fe-PILC no existen protocolos bien definidos; además, se debe tener presente que en estos catalizadores intervienen variables de conformado (velocidad de extrusión, humedad, forma y tamaño) que afectarían en cierto grado el valor de estas propiedades.

En el caso del concreto de alta resistencia el tamaño y la forma afectan el valor de la resistencia a la compresión, donde “los especímenes cúbicos de mayor tamaño resisten menos que los especímenes pequeños”⁵, para el caso polietileno de baja densidad según Pérez, Torres y Virginia ⁶ el aumento de la velocidad de extrusión se traduce en un aumento de la orientación molecular a la salida de la boquilla y las propiedades mecánicas evaluadas indican mayores valores que las registradas en especímenes conformados a menor velocidad. Para el caso de las arcillas material de partida empleado en la preparación del catalizador Al/Fe-PILC, la humedad afecta directamente la plasticidad, y en el conformado facilita el proceso de moldeo; sin embargo, al retener mayor cantidad de agua en la estructura interna, la contracción en el secado es mayor y constituye una desventaja para un aglomerante, debido a que las pérdidas de agua por efecto del secado afectan dimensionalmente el material, disminuyendo su estabilidad mecánica⁷. Es así que en el GIMFC de la Universidad de Nariño no se conocían las condiciones óptimas de conformado del catalizador Al/Fe-PILC en cuanto a humedad, forma y tamaño que permitan preservar en la mayor medida posible las propiedades fisicoquímicas intrínsecas del mismo activando la reacción PCFH de degradación de contaminantes, mientras se promueve una elevada resistencia mecánica que habilite su uso en reactores de flujo continuo.

Justificación

Esta investigación se justificó por los siguientes aspectos:

- **Tecnológico y científico:** esta investigación represento el primer estudio realizado en la Universidad de Nariño para maximizar las propiedades mecánicas de catalizadores tipo arcilla pilarizada. Esto permitió al Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis (GIMFC) de la universidad de Nariño, mediante

⁵ DEL VISO, J. R., CARMONA, J., RUIZ, G. Influencia de la forma y del tamaño de la probeta en la resistencia a la compresión de Hormigones de alta resistencia. En: Anales de la Mecánica de Fractura. 2007, vol.2. p.530.

⁶ PÉREZ, Ricardo., TORRES, Agustín., VIRGINIA CANDAL, María. Efecto de las variables del proceso de extrusión sobre la relación estructura–propiedades de películas tubulares de PEBD. En: Revista Iberoamericana de Polímeros. 2013, vol.14. p.272.

⁷ SANABRIA, Nancy., MOLINA, Rafael., MORENO, Sonia. Extruidos de Al/Fe en la oxidación catalítica del fenol. En: Revista Colombiana de Química. 2010, vol.39. p.78.

el uso de sistemas de granulación y extrusión promover la aplicación de la tecnología PCFH en reactores de flujo continuo.

- **Académico:** se implementaron metodologías para cuantificar la resistencia a la compresión, atrición, tenacidad y plasticidad de catalizadores, que servirán de referencia para el conformado de otros catalizadores sólidos.
- **Saneamiento básico:** contribuyo a desarrollar una nueva alternativa de eliminación de materia orgánica natural (MON) a mediano plazo y beneficiar a la población nariñense mediante la producción de agua de consumo de mejor calidad, minimizando la formación de trihalometanos (THMs) que son compuestos químicos muy tóxicos que se producen en la oxidación de la materia orgánica, en los procesos de potabilización del agua con el cloro utilizado para desinfectar.

Objetivo general

Determinar y cuantificar las propiedades mecánicas de catalizadores Al/Fe-PILC conformados mediante extrusión y en forma de microesferas para diferentes tamaños en cada una de las formas del catalizador.

Objetivos específicos:

- Determinar el efecto de la naturaleza del aglomerante sobre la plasticidad de la mezcla precursora para el conformado del catalizador Al/Fe-PILC y establecer el rango de humedad óptimo entre los aglomerantes estudiados (arcillas colombianas totalmente crudas).
- Conformar catalizadores Al/Fe-PILC en diferentes relaciones diámetro-longitud a diferentes velocidades de extrusión.
- Conformar catalizadores Al/Fe-PILC en microesferas en diferentes tamaños y velocidades del plato que torna la microesfera.
- Poner a punto los protocolos experimentales para determinar las propiedades mecánicas de los catalizadores Al/Fe-PILC: Resistencia a la compresión, tenacidad, atrición y plasticidad.
- Ejecutar los protocolos experimentales para cuantificar las propiedades mecánicas de los catalizadores Al/Fe-PILC conformados.
- Determinar la geometría, dimensiones y condiciones de conformado óptimas del catalizador Al/Fe-PILC en base a sus propiedades mecánicas, para su aplicación en reactores de flujo continuo de la tecnología PCFH, para el tratamiento de aguas superficiales.

Marco de referencia

Conceptual

Arcillas. En su mayor parte son productos finales de la meteorización de los silicatos, que formados a mayores presiones y temperaturas en el medio exógeno se hidrolizan. Constituyen fracciones con un tamaño de grano inferior a 2 μm y los filosilicatos pueden considerarse verdaderas arcillas si se encuentran dentro de dicho rango de tamaños; incluso, minerales no pertenecientes al grupo de los filosilicatos (cuarzo, feldespatos, etc.) pueden ser considerados partículas arcillosas cuando están incluidos en un sedimento arcilloso y sus tamaños no superan las 2 μm de diámetro. Las arcillas poseen como principales elementos estructurales, capas bidimensionales de tetraedros de silicio y oxígeno $[\text{SiO}_4]^{4-}$, y capas bidimensionales de octaedros de aluminio, magnesio, oxígeno e hidroxilo. En la mayoría de los minerales arcillosos, estas capas se superponen en diferentes formas dando origen a los diversos tipos de arcillas, como muestra la tabla 1. Poseen una elevada superficie específica que favorece la interacción sólido- fluido, con una capacidad de adsorción de agua u otras moléculas en el espacio inter-laminar, y como se indica en la figura 1 ocasionan hinchamiento, y diferentes comportamientos reológicos según sea el grado de humedad presente en la arcilla.

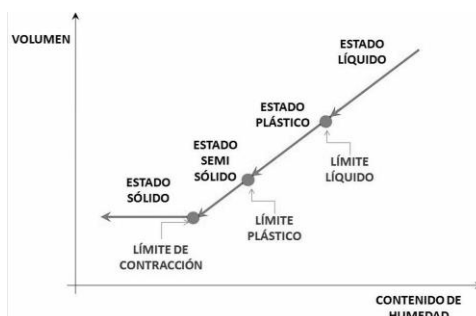
Tabla 1. Clasificación de los minerales arcillosos más comunes

TIPO		DIOCTAÉDRICOS		TRIOCTAÉDRICOS
T:O 1:1 (Bilaminares)	Kanditas	Caolinita	Serpentinas	Antigorita
		Nacrita		Crisolito
		Dicktita		Lizardita
		Haloística		Berthierita
T:O:T 2:1 (Trilaminares)	Micas	Illita	Micas	Flogopita
		Moscovita		Biotita
		Paragonita		Lepidolita
		Pirofilita		Talco
T:O:T 2:1 (Trilaminares)	Esmécticas (Expandibles)	Montmorillonita	Esmécticas	Saponita
		Beidelita		Hectorita
		Nontronita		Sauconita
		Vermiculita		
T:O:T 2:01:01	Cloritas	Atapulgitas (Fibroso)	Atapulgitas	Sepiolita
		Paligorskita		
		Sudoitas		Clinocloros
				Procloritas

Fuente: I. BERNAL, H. CABEZAS, C. ESPITIA, J. MOJICA & J. QUINTERO, Análisis próximo de arcillas para cerámica. En: Rev. Acad. Colomb. Cienc. 2003, Volumen 27, No 105. p. 572.

Los diferentes comportamientos reológicos y límites de Atterbeg según sea el contenido de humedad dependen del mineral de arcilla como se muestra en la tabla 2; además, existe un amplio rango de los límites de Atterberg atribuida al tamaño del mineral de arcilla.

Figura 1. Relación volumen-contenido de agua muestra de arcilla



Fuente: Descriptores geotécnicos: plasticidad, límites de Atterberg y consistencia [En línea]. [Consultado el 30 de Octubre 2017]. Disponible en: <http://www.estudiosgeotecnicos.info/index.php/descriptores-geotecnicos-5-plasticidad-limites-de-atterberg-y-consistencia/>

Tabla 2. Valores de los límites de Atterbeg según el mineral de arcilla

Mineral	Límite líquido (%)	Límite plástico (%)	Límite de contracción (%)
Montmorillonita (1)	100-900	50-100	8.5-15
Nontronita (1)(2)	37-72	19-27	--
Illita (3)	60-120	35-60	15-17
Caolinita (3)	30-110	25-40	25-29
Halosita hidratada (1)	50-70	47-60	--
Halosita deshidratada (3)	35-55	30-45	--
Atapulgita	160-230	100-120	--
Clorita (5)	44-47	36-40	--

(1) Varias formas iónicas. Valores más altos para monovalentes; más bajos para di y trivalentes.

(2) Todas las muestras contienen un 10 % de arcilla y un 90 % de arena y limo. (3) varias formas iónicas. Valores más altos para formas di y trivalentes; más bajos para monovalentes. (4) varias formas iónicas.

(5) Algunas cloritas no son plásticas.

Fuente: MITCHELL, J. K. Fundamentals of Soil Behavior. México: Jhon Wiley & Sons. 2005, p.97.

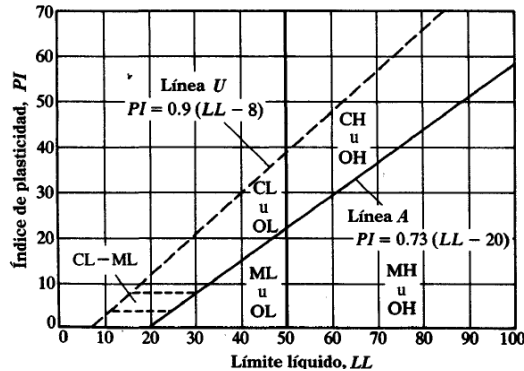
En el estado plástico se presenta la capacidad de moldeo de la arcilla, y con el Sistema Unificado de Clasificación de Suelos – SUCS; el cual utiliza el valor del límite líquido e intervalo plástico (índice de plasticidad), se clasifica en arcillas de alta plasticidad (CH), arcillas de baja plasticidad (CL), limos de alta plasticidad (MH), limos de baja plasticidad (ML) como se indica en la carta de plasticidad de la figura 2.

En la carta de plasticidad el límite líquido (LL) es determinado por medio de la copa de Casagrande (Prueba D-4318 de la ASTM) y el índice de plasticidad (IP) corresponde a la diferencia entre el límite líquido y el límite plástico (LP) según la siguiente ecuación.

$$IP (\%) = LL(\%) - LP(\%)$$

Las zonas de clasificación están definidas como arcillas inorgánicas sobre la línea A y arcillas orgánicas debajo de la línea A. La línea U corresponde el límite superior o máximo de combinaciones de valores del límite líquido (LL) y del índice de plasticidad (IP). (Ver figura 2)

Figura 2. Carta de plasticidad



Dónde: M prefijo para limo, C prefijo para arcilla, O prefijo para orgánico, L sufijo para baja plasticidad, H sufijo para alta plasticidad, límite líquido LL, índice de plasticidad PI, línea U límite superior del índice de plasticidad y la línea A divide las arcillas de los limos (M) u orgánicos (O).

Fuente: DAS, Braja. M. Principios de ingeniería de cimentaciones. México: International Thomson Editores, 1999, p.19.

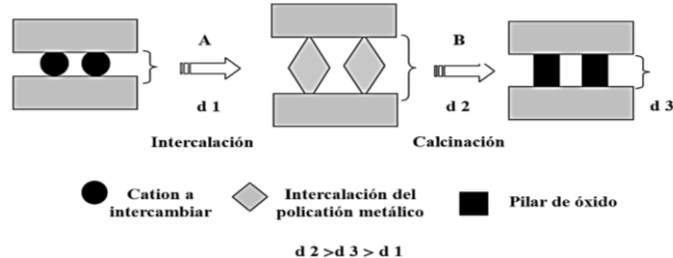
Arcillas pilarizadas (PILCs). Son aquellas arcillas a las que se ha hecho un tratamiento físico-químico de expansión a nivel molecular para aprovechar sus propiedades diferenciales. Según Gil A.,⁸ las arcillas pilarizadas son una nueva clase de sólidos micro porosos que son obtenidos mediante el intercambio de los cationes de compensación, por un complejo metálico de mayor tamaño, seguido por un proceso de calcinación que da origen al pilar estable del óxido que mantendrá las láminas expandidas previniendo que estas colapsen, como lo muestra la figura 3.

Propiedades mecánicas. La mayoría de materiales a base de arcilla tienen una gran dureza y resistencia a las altas temperaturas pero tienden a ser frágiles con muy poca absorción de energía (con poca o nula deformación antes de la fractura). En catalizadores la resistencia mecánica disminuye hasta límites inaceptables cuando la porosidad (ϵ_p) alcanza valores superiores a 0,5⁹. Porosidad definida como la fracción de espacios vacíos del catalizador siendo el procedimiento más preciso para determinarla el de penetración helio-mercurio.

⁸ GIL, A, Op. cit. p.138

⁹ GARCÍA ESPINAR, Carlos. Estudio de las variables de un proceso de hidrogenación catalítica de aceite de girasol en solvente supercrítico: Utilización de dos solventes: DME, propano y dos catalizadores de paladio soportados en: carbón activo y alúmina. Barcelona, 2004. p 133. Escola Universitària d'Enginyeria Tècnica Industrial de Barcelona. Departamento de Química.

Figura 3. Representación esquemática pilarización de arcillas



Fuente: OBERTO, Tania. Síntesis, caracterización y actividad catalítica de arcillas pilareadas e intercambiadas con Al^{3+} , Cr^{3+} y Fe^{3+} , Maracaibo, 2004, p. 19. . Trabajo de grado magíster scientiarum en ingeniería Química. Universidad del Zulia. Facultad de ingeniería. Programa en ingeniería Química.

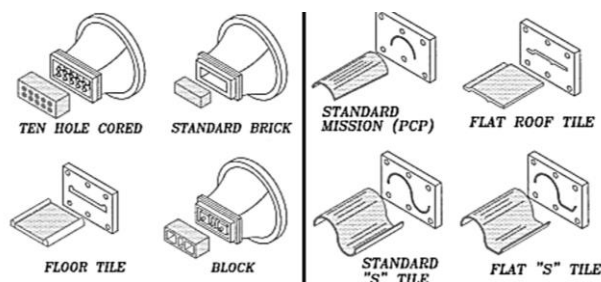
- **Resistencia a la compresión:** es la fuerza necesaria para romper una partícula en la dirección axial o radial. En los ensayos se aplican cargas en periodos de tiempo especificado y se efectúan mediciones de deformación (Δl ó δ), para especímenes con geometría definida (NTC-673 cilindros de concreto, NTC-220 cubos de mortero, prismas de suelo cohesivo INVE-152). El valor de la resistencia a la compresión se presenta como la fuerza necesaria para romper el espécimen entre el área de la sección perpendicular a la aplicación de la carga (σ).

- **Atrición:** pérdida porcentual de materia debida a la fricción entre las partículas. Para la determinación de esta propiedad se efectúan diferentes condiciones o métodos de fricción, según sea las condiciones de funcionamiento del material. Por ejemplo, para el caso de materiales o elementos para pavimentos o pisos es aplicable la NTC-4157 en el que se utiliza un disco ancho metálico y un material abrasivo (arena), o a los materiales refractarios los cuales se hacen coincidir sobre el espécimen corrientes de finas partículas abrasivas a través del flujo de aire de alta velocidad, y en el caso de materiales granulares gruesos se aplica un método indirecto (NTC-98 máquina de los ángeles) que consiste básicamente en colocar una cantidad especificada de agregado dentro de un tambor cilíndrico de acero que está montado horizontalmente, se añade una carga de bolas de acero y se le aplica un número determinado de revoluciones. El choque entre el agregado y las bolas da por resultado la abrasión y los efectos se miden por la diferencia entre la masa inicial de la muestra seca y la masa del material desgastado expresándolo como porcentaje inicial.

- **Tenacidad:** la tenacidad es una medida de la cantidad de energía que un material puede absorber antes de fracturarse. Evalúa la habilidad de un material de soportar un impacto sin fracturarse. Los materiales cerámicos por ejemplo, tienen una baja tenacidad. Los ensayos para determinar esta propiedad, se efectúan con una carga aplicada por flexión en tres puntos sobre una viga de sección cuadrada hasta que falle, en donde la tenacidad se mide bajo la curva carga-deflexión.

Extrusión. La extrusión es un proceso de conformado por el cual es posible obtener productos acabados o semi-acabados en régimen continuo. En este proceso el material base es forzado a fluir a través de la abertura de un dado (molde) para darle forma a su sección transversal. La máquina y equipo para la extrusión, fuerza el paso del material base o pasta a través del dado; utilizando diferentes métodos como: giro de unos rodillos, empuje de un pistón o rotación de una hélice (tornillo de Arquímedes)¹⁰, la forma del producto terminado se logra adaptando diferentes boquillas a la maquina extrusora como se indica en la figura 4.

Figura 4. Diferentes boquillas o dados de la extrusora



Fuente: Universidad de Oviedo, E. d. Materiales Cerámicos: Conformado -Extrusión. [En línea]. [Consultado el 6 de Octubre 2016]. Disponible en: <http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/MaterialesCERAMICOS.CONFORMADO.EXTRUSION.pdf>

En catalizadores sólidos, existe una diversidad de formas que este puede adoptar. En el caso de conformado por medio de extrusión, las formas difieren según la adopción y distribución de espacios en su sección transversal como se muestra en la figura 5. Además, el tamaño está determinado por la eficiencia del catalizador, tipo de reactor como se muestra en la tabla 3; en el cual las dimensiones del catalizador son fijadas para garantizar las condiciones del fluido dentro del reactor.

Figura 5. Diferentes formas prismáticas en catalizadores sólidos



Fuente: Unicat technologies, INC. [En línea]. [Consultado el 25 de Marzo 2018], Disponible en: <http://www.unicatcatalyst.com/contact/service-request-form/>

¹⁰ Universidad de Oviedo, E. d. Materiales Cerámicos: Conformado -Extrusión. [En línea] [6 del 10 de 2016]. Disponible en: <http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/MaterialesCERAMICOS.CONFORMADO.EXTRUSION.pdf>.

Tabla 3. Diferentes tipos de las formas del catalizador y los tipos de reactor en los cuales son utilizados

Forma	Tamaño ^a	Tipo de reactor
Extruido	d = 1-50 mm l = 3-30 mm	Lecho fijo
pellet	d = 3 -15 mm l = 3-15 mm	Lecho fijo
Granulo	d = 1-20 mm	Lecho fijo
Esférico	d = 1-10 mm	Lecho móvil
Microesfera	d = 20-100 µm	Lecho fluidizado Slurry

^ad = diámetro, l = longitud

Fuente: G. Ertl, H. Knözinger, and J. Weitlamp. Handbook of Heterogenous Catalysis, VHC Verlag GmbH, Weinheim, 2008, p.677

Durante la extrusión, ocurre la orientación de las partículas, paralelamente al sentido de flujo y el grado de orientación aumenta con la velocidad de salida y cuanto mayor sea el grado de orientación menor será el contenido de humedad y más baja la contracción del secado. Para un buen conformado por extrusión se debe asegurar la homogeneidad de mezclado y humedad (plasticidad), donde la variable humedad puede determinarse por el grado o rango de trabajabilidad según las curvas realizadas a partir de un plastógrafo. Cuanto menos plástica sea la arcilla, mayor sensibilidad presentara a cambios de humedad, una variación de dos por ciento de humedad en una arcilla plástica puede pasar desapercibida, en cambio, en una arcilla magra dará lugar a un cambio total de consistencia y de las condiciones de flujo a través de la extrusora.

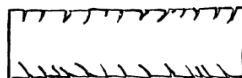
Utilizando los límites de Atterberg calculados con la norma ASTM D-4318 y representados por: el límite plástico (LP) como la humedad mínima que debe tener la mezcla para poder ser moldeada, el límite liquido (LL) como máxima humedad que puede contener la mezcla siendo todavía moldeable e índice de plasticidad (IP) como el rango de trabajabilidad, calculado como la diferencia entre el límite líquido y plástico.

Para ladrillos el IP puede oscilar entre 10 % y 20 % para su moldeo. Resultando problemático valores de IP bajos por el hecho de mantener la humedad de amasado dentro de los límites tolerables para el moldeo¹¹. Además al extruir con mezclas cercanas al límite plástico se puede presentar que las tensiones de contacto y fricción entre el material y la superficie de la boquilla ocasione la aparición de grietas superficiales por el fenómeno de desgarramiento como en la figura 6.

¹¹ Universidad de Oviedo, E. d. Op. cit. p.32

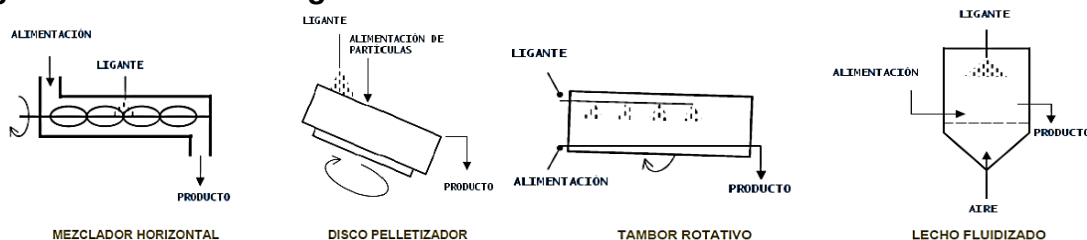
Microesferas. Proceso de aglomeración que convierte un sólido pulverulento o gránulos de principios activos en pequeñas unidades esféricas o semiesféricas de flujo libre conocidas como pellets; utilizando sistemas de producción como los de la figura 7.

Figura 6. Conformado con presencia de desgarramiento



Fuente: Universidad de Oviedo, E. d. Materiales cerámicos: conformado -extrusión. [En línea]. [Consultado el 25 Marzo 2018], Disponible en: <http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/MaterialesCERAMICOS.CONFORMADO.EXTRUSION.pdf>

Figura 7. Sistemas de granulación



Fuente: GARCÍA TRIÑANES, Pablo. D. Avances en aglomeración y compactación de partículas. Santiago de Compostela, 2010, p.50 Departamento de Ingeniería química: Universidad de Santiago de Compostela. Departamento de Ingeniería Química.

El rango del tamaño de partícula de los pellets está comprendido entre 0,5 y 1,5 mm¹². De todas las técnicas de peletización la extrusión esferonización es de las más utilizadas en la industria farmacéutica, aunque existen otras que se pueden clasificar en dos grupos en función de la frecuencia con la que se emplean. Dentro de las menos utilizadas podríamos citar la criopeletización, la aglomeración rotatoria y la atomización por frío; mientras que entre las más comunes se encuentran el recubrimiento de núcleos con una disolución o suspensión y el recubrimiento de un polvo, y la granulación la cual se basa en el aumento de tamaño de partícula basado fundamentalmente en agitación.

Antecedentes

Sanabria, et al¹³ presentan la caracterización de extruidos formados con una arcilla intercalada con Al/Fe como fase activa. La proporción másica de 42/28/30 de arcilla intercalada con AlFe, aglomerante (mezcla 50/50 de bentonita natural en forma

¹² SENTHI, V., LAVANYA, Kamili., RATHI, Varun. Pelletization Technology: A quick review. International journal of pharmacy and pharmaceutical sciences, 2011, vol.2, p.1339.

¹³ SANABRIA, et al.Op.cit.p.73

sódica (B-Na) y cálcica (B-Ca)) y agua como lubricante. La composición de la mezcla se determinó con base en ensayos previos que incluyeron: variación de la relación fase activa/aglomerante y ensayos de resistencia mecánica y estabilidad química (inmersión en agua) de los extruidos después de ser sometidos a diferentes tratamientos térmicos, con dimensiones finales $d_{ext} = 1,96$ mm y $L = 4,00$ mm. Para analizar la influencia de las propiedades mecánicas de los extruidos en función de la dirección en la cual se aplica la carga, se realizaron ensayos de compresión uniaxial a los extruidos (fuerza vs. tiempo) con una sonda cilíndrica de 25 mm de diámetro, logrando resistencias de 60,1 N.

Metodología

Para lograr los objetivos del proyecto se planteó el siguiente orden de ideas y desarrollo de actividades.

Tipo de Estudio

El trabajo de grado se caracterizó por ser una investigación cuantitativa, deductiva, en la cual se determinaron las propiedades mecánicas (resistencia a la compresión, atrición, tenacidad y plasticidad) de catalizadores Al/Fe PILC para mejorar su conformado.

Fases

- **Preliminares.** Se tuvo en cuenta las mejores condiciones de conformado ya establecidas por el grupo de investigación, características del catalizador utilizado, resultados e información relevante lograda por los demás componentes del proyecto Agua Potable Nariño-SGR con anterioridad.
- **Protocolos experimentales.** Se definió los protocolos experimentales para determinar las propiedades mecánicas de los catalizadores Al/Fe PILC, en términos de geometría de los especímenes a usar, materiales, equipos y condiciones durante los ensayos. Además se definió los protocolos analíticos para determinar las propiedades reológicas (plasticidad) de la mezcla precursora del conformado.
- **Conformado.** El conformado del catalizador se llevó a cabo por los procesos de extrusión y granulación, empleando el catalizador en su fase intercalada mezclado con aglomerante y agua, aprovechando las condiciones de viscosidad y plasticidad que logran las arcillas al entrar en contacto con el agua. La granulación permitió obtener el catalizador en forma esférica a diferentes tamaños, mientras la extrusión realizada a través de pistón, permitió obtener conformados cilíndricos compactos y cilindros tubulares definidos como anillos rasching en diferentes tamaños.

- **Aplicación de Protocolos Experimentales.** Con las propiedades mecánicas evaluadas a través de los protocolos desarrollados (resistencia a la compresión, atrición y tenacidad) en conjunto con las propiedades fisicoquímicas (área superficial, microporosidad, porcentaje de eliminación de fenol y porcentaje de eliminación de TOC) se desarrollaron diseños estadísticos de experimentos (DOE), para encontrar los valores óptimos para cada factor objeto de estudio, mediante el uso del paquete estadístico “Statgraphics” en conjunto con los investigadores del componente estadístico del proyecto Agua Potable Nariño-SGR.

Por la diversidad de variables involucradas en el conformado (humedad, cantidad de aglomerante, velocidad de extrusión, tamaño y forma), se realizó un diseño experimental 2^2 con el fin de determinar la humedad y la cantidad de aglomerante; entretanto, con un diseño experimental 2^2 se determinaron los parámetros de operación del conformado por granulación. Posteriormente se evaluaron los parámetros de conformado por extrusión a través de un análisis de varianza (ANOVA) y finalmente con un diseño experimental 3^2 se determinó el efecto del tamaño del conformado.

En los diseños experimentales 2^2 que fueron desarrollados, los puntos de cada matriz experimental (DOE) correspondieron a un punto central con el mayor número de réplicas, un punto bajo, un punto alto y puntos axiales. Los puntos experimentales cumplieron con las proporciones acordes a la codificación del método; siendo 0 para el punto central, -1 para el punto bajo, +1 para el punto alto y $-\sqrt{2}$ y $+\sqrt{2}$ para los puntos axiales.

1. PROTOCOLOS PARA DETERMINAR LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS MATERIALES

A continuación se presenta los protocolos que fueron empleados para determinar las propiedades mecánicas.

1.1 RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN SIMPLE

- **Equipo.** Para realizar la prueba se requiere una prensa la cual permita fijar la velocidad de la carga aplicada o la velocidad de deformación; además, se debe asegurar que la celda de carga tenga una dimensión al menos 3 % mayor que el diámetro del espécimen con el fin de obtener una estabilidad apropiada de la pieza. Para determinar las propiedades mecánicas en este caso se utilizó un texturómetro LS-1 (figura 8), el cual contó con la precisión adecuada para las resistencias de los especímenes, con una celda cilíndrica de 1,00 cm de diámetro.

Figura 8. Equipo Texturómetro LS1- LLOYD



Fuente. El presente estudio

- **Especímenes utilizados.** Se ensayaron especímenes prismáticos y esféricos de los catalizadores Al/Fe-PILC. La calidad de los especímenes obtenidos difirió dependiendo de las condiciones bajo las cuales fueron conformados, presentando cambios en sus dimensiones por la contracción en el secado o por el peso propio al momento de la extrusión. De esta manera la resistencia a la compresión simple para efectos de comparación se presentó como la fuerza axial máxima (F) cuando ocurrió la fractura de cada espécimen y opcionalmente se presenta la resistencia del material (R) expresada en MPa.

$$R(MPa) = \frac{F(N)}{A(mm^2)} \quad (E.1.1)$$

Para conocer la resistencia del espécimen se fijó una longitud la cual correspondía a 2 veces el diámetro del espécimen y con esta relación se eliminaron efectos indeseables durante el ensayo, como lo es el pandeo del espécimen a medida que la relación longitud/diámetro aumente o la aparición del efecto friccional en los

extremos del espécimen cuando este se torna importante a medida que se disminuye la relación longitud/diámetro.

- **Velocidad de la carga aplicada.** La aplicación de la carga monoaxial fue gradualmente creciente, logrando que el comportamiento no sea de impacto sino más bien estático hasta que ocurra la falla. Para los conformados con material Al/Fe-PILC se fijó que la velocidad de deformación fuera de 0,4 mm/s, para todas las formas ensayadas.
- **Correcciones geométricas.** La sección uniforme en los especímenes permitió la distribución del esfuerzo sobre toda la sección, eliminando puntos donde se pueda concentrar la carga aplicada. Lo anterior fue logrado con el cabeceo manual de dichas imperfecciones en los especímenes, lijando los extremos hasta lograr superficies planas y/o hasta lograr la relación diámetro/longitud establecida.
- **Aplicación del ensayo.** Al comenzar el ensayo no se fijó una precarga y solo se tuvo en cuenta que la celda de carga este en contacto con el espécimen debidamente centrada. Finalmente a la gráfica fuerza/deformación obtenida, se le realizaron correcciones en la parte inicial donde se observaron irregularidades debidas al mal contacto entre la celda de carga y el espécimen.
- **Cálculos.** Se diferenciaron según la forma ensayada, como se muestra a continuación.

Especímenes Prismáticos: La resistencia a la compresión correspondió a un promedio aritmético de tres especímenes, para los cuales se fijó que la diferencia entre estos no debía superar el 10 % con respecto al espécimen con mayor resistencia. Se expresó en Newtons e indico la resistencia de la muestra en específico, ya que investigaciones demuestran que se obtienen resistencias nominales mayores en especímenes con secciones transversales menores a la recomendada^{14 15}.

Especímenes esféricos: La resistencia de las microesferas correspondió a un promedio aritmético de tres especímenes para los cuales se fijó que la diferencia entre la carga donde ocurre la fractura no debía superar el 10% de la mayor carga obtenida. La resistencia máxima expresada como el esfuerzo de tracción “Y” (MPa) de acuerdo a la siguiente ecuación.

$$Y(MPa) = 0,576F'/d^2 \quad (E.1.2)$$

¹⁴ BARBOSA, Erika., GALLARDO, Rafael. Comparación de resultado de resistencia a compresión del hormigón empleando cilindros de dimensiones no estandarizadas. En: Ingeniería e Investigación, 1997, vol.38, p.42.

¹⁵ DEL VISO, J. R., CARMONA, J., Ruiz, Op. cit. p.530.

Donde el valor d representa el diámetro (mm) del espécimen y F' representa la carga máxima (N) obtenida de la gráfica fuerza vs deformación.

1.2 ATRICIÓN

La condición más desfavorable para el catalizador ocurre cuando es sometido al contacto con el agua, de modo que se estableció el protocolo bajo el cual se combina la estabilidad química del conformado en el agua y las pérdidas producidas por el movimiento de las partículas. A través del cálculo en porcentaje se reportó el índice de atrición y de esta manera se pudo comparar los resultados obtenidos (ecuación E.1.3).

Materiales y equipo

- Agitador de hélice (sistema de agitación mecánica modelo LB PRO – OS 20- S, velocidades de 0 a 2200 rpm y hélice de 4 palas)
- Vaso de precipitados de 250 cm³.
- Agua tipo 1 (Sistema compacto para producción de agua tipo 3 (16 L/h) y tipo 1 ASTM ultrapura (2 L/min), con sistema integrado de lámpara UV de doble longitud de onda marca SARTORIUS)
- Horno (Mufla de calcinación y secado, máxima temperatura constante 1200 °C, potencia 6000 w 220 vac 3 fases y control de temperatura Watlow)
- Balanza analítica (OHAUS Modelo PA224 C con sensibilidad de escala 0,0001 g y capacidad de 220 g)
- Tamiz 20 (Tamiz escala Tyler con abertura 850 μ m y 0,50 mm diámetro nominal del alambre)

Figura 9. Montaje prueba de atrición



Fuente. El presente estudio

- **Muestra.** La muestra empleada en cada ensayo fue de 1,0 g de material conformado, la cual fue sumergida en 100 mL de agua tipo 1, correspondiendo a un relación de 1% p/v.
- **Velocidad de agitación.** La turbulencia generada por el agitador produce el movimiento y la disgregación de los conformados en el medio acuoso. Con las relaciones de conformado y agua se estableció que a 200 rpm se producía la turbulencia necesaria para generar el movimiento de los conformados.
- **Aplicación del ensayo.** Al comenzar el ensayo se verificó que las aspas del agitador estuvieran a 1/3 de la altura total de la fase líquida, lo cual garantizó que no existiera contacto con los conformados en movimiento y que el material fino solo fuera producido por el movimiento y choque de los conformados. Una vez iniciado el ensayo se estableció que la duración fuera de 3 horas, definida a partir de ensayos previos, en los cuales se obtuvieron pérdidas del 80% bajo las mismas condiciones. Una vez finalizado el periodo de 3 horas el agua fue retirada del recipiente y el material llevado a 200 °C durante 2 horas, con el fin de eliminar el agua adsorbida. Finalmente el material fue tamizado en malla 20 escala Tyler (diámetro retenido > 0,850 mm) y se determinó el peso final obtenido.
- **Cálculos.** Para efectos de comparación se determinaron las pérdidas obtenidas durante cada ensayo, de la siguiente manera:

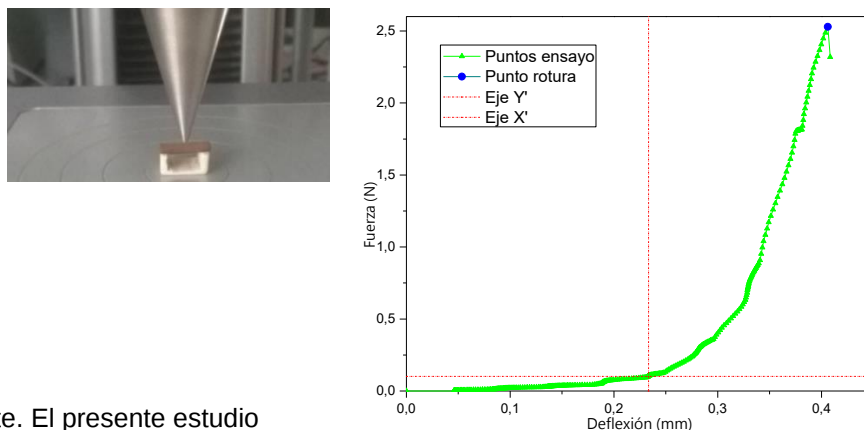
$$\text{Índice de atrición} = \frac{(\text{Masa inicial (g)} - \text{Masa remanente (g)})}{\text{Masa inicial (g)}} \quad (\text{E.1.3})$$

1.3 TENACIDAD

Éste parámetro se determinó a través de un ensayo a flexión a tres puntos, el cual relaciona la carga máxima que el espécimen resiste y la deflexión que ocurre mientras la carga es gradualmente aumentada. La importancia del ensayo fue la de obtener la energía de impacto que cada espécimen puede absorber. Además, se pudo identificar si existen variaciones considerables en la orientación laminar de la arcilla durante el conformado por extrusión, teniendo en cuenta las cargas de falla de cada espécimen.

- **Equipo.** Para determinar las propiedades mecánicas se utilizó un texturómetro LS-1, el cual como se expuso anteriormente permite fijar la velocidad de la carga aplicada o la velocidad de deformación. Se utilizó un adaptador cónico con el fin de garantizar que la carga fuera aplicada en la mitad del espécimen como se muestra en la figura 10.

Figura 10. Aplicación de la carga y grafica en la prueba de tenacidad



Fuente. El presente estudio

- **Especímenes utilizados.** Se ensayaron especímenes cilindros o prismáticos de los catalizadores Al/Fe-PILC, utilizando una longitud de 10 mm la cual permitiera el apoyo en sus extremos y se garantice una luz libre mínima de 3 veces el diámetro del espécimen a ensayar.
- **Velocidad.** La aplicación de la carga debe ser gradualmente creciente, la cual. Para los conformados con material Al/Fe-PILC se fijó que la velocidad de deformación fuera de 0,4 mm/s, para todas las formas ensayadas.
- **Aplicación del ensayo.** Al comenzar el ensayo no se fijó una precarga, y solo se tuvo en cuenta que la celda de carga estuviera en contacto con el espécimen, debidamente centrada a la mitad de la viga. Finalmente, a la gráfica de fuerza/deformación obtenida se le realizaron las respectivas correcciones en la parte inicial donde se observaron irregularidades debidas al mal contacto entre la celda de carga y el espécimen o los apoyos propuestos, como se muestra en la figura 10.
- **Cálculos.** Las medidas de la tenacidad correspondieron a un promedio aritmético de tres especímenes, de los cuales se fijó que la diferencia entre estos no debía superar el 10 % con respecto al espécimen de mayor resistencia. Se expresó en Julios y su valor se determinó en la gráfica obtenida en el ensayo de viga a tres puntos, como el área bajo la curva desde el origen de coordenadas hasta el punto donde ocurrió la rotura.

El procedimiento para el ensayo catalítico de los materiales conformados en la degradación de PCFH de fenol se presenta en el Anexo B, los cuales fueron desarrollados por los investigadores del componente Químico del proyecto Agua Potable Nariño –SGR.

2. MEZCLA PRECURSORA DE CONFORMADO

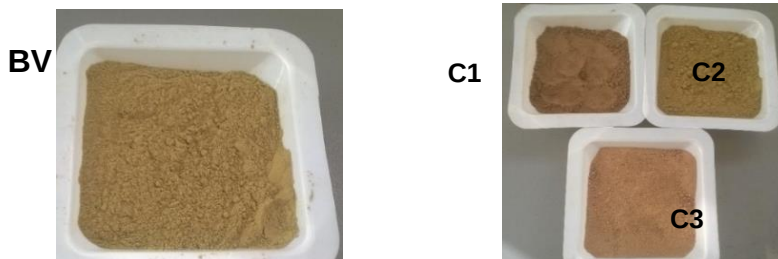
En el conformado por extrusión o preparación de microesferas del catalizador Al/Fe-PILC (figura 11), se debía garantizar una buena trabajabilidad del material, la cual estaba reflejada directamente en la plasticidad del material confiriéndole facilidad de moldeo¹⁶. Lo anterior se logró con la adición de un agente que actuó como aglomerante. Para la presente investigación se probaron cuatro arcillas naturales una de ellas proveniente del valle del cauca denotada como BV y las demás suministradas por la empresa PAC minerales y denotadas como C1, C2 y C3 (figura 12), como agentes aglomerantes.

Figura 11. Catalizador Al/Fe-PILC preparación a 1,3 kg



Fuente. El presente estudio

Figura 12. Arcillas Naturales BV, C1, C2 y C3 (Aglomerantes)



Fuente. El presente estudio

2.1 CARACTERIZACIÓN

Los investigadores del Componente Químico del proyecto Agua Potable Nariño - SGR (GIMF) caracterizó químicamente por espectroscopía de absorción atómica (EAA) (tabla 4) y fluorescencia de rayos X (FRX) (tabla 5), la composición mineralógica semicuantitativa (tabla 6) de los aglomerantes.

¹⁶ SANTOS, José. D., MALAGÓN, Pedro., CÓRDOBA, Elcy. M. caracterización de arcillas y preparación de pastas cerámicas para la fabricación de tejas y ladrillos en la región de barichara, Santander. En: Revista Épsilon, 2013, vol.78, p.113.

Desde el grupo de Ingeniería del proyecto Agua potable Nariño–SGR se determinó la plasticidad por el método de Atterberg, con ayuda de la cazuela de Casagrande siguiendo los lineamientos de la norma ASTM D4318-05 y finalmente se determinó la contracción siguiendo la norma I.N.V. E – 127 – 07 (tabla 7).

Tabla 4. Espectroscopía de absorción atómica (EAA) arcillas de partida (aglomerantes)

Metal /Muestra	BV	C1	C2	C3
SiO ₂	62,81	56,93	64,14	58,66

Fuente. El presente estudio

Tabla 5. Fluorescencia de Rayos X (FRX) arcillas naturales de partida (aglomerantes)

Metal/ Muestra	BV	C1	C2	C3
SiO ₂	49,07	56,39	53,15	40,89
Al ₂ O ₃	18,89	15,45	16,52	13,97
Fe ₂ O ₃	7,63	7,04	6,86	16,06
MnO	0,08	0,10	0,11	0,16
CaO	0,76	2,69	1,84	2,10
Na ₂ O	0,60	2,94	1,30	2,94
K ₂ O	0,65	1,82	0,83	0,14
MgO	2,57	2,00	2,22	2,48

Fuente. El presente estudio

Tabla 6. Composición mineralógica semicuantitativa, arcillas de partida

Arcilla	Esmectita (%)	Illita (%)	Caolinita (%)
BV	56	38	6
C1	34	65	1
C2	46	53	1
C3	53	45	1

Fuente. El presente estudio

Tabla 7. Límites de Atterberg arcillas de partida (aglomerante)

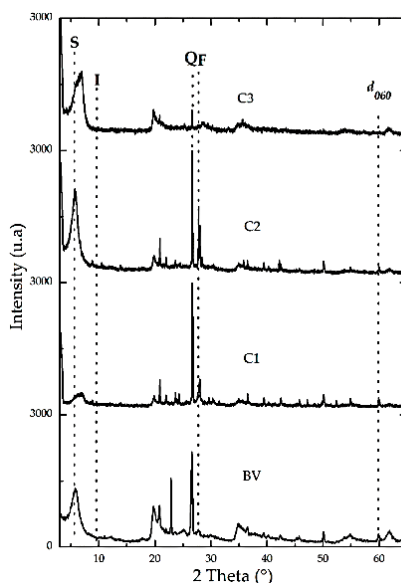
Ensayo	C1	C2	C3	BV
Límite plástico LP (%)	35,80	57,90	26,80	36,20
Límite líquido LL (%)	286,80	284,40	88,08	147,00
Índice de plasticidad IP (%)	251,00	226,50	61,28	110,80
Límite de contracción LC (%)	13,50	8,00	26,10	8,00

Fuente. El presente estudio

La composición química y mineralógica puede influir en los procesos de moldeo, propiedades mecánicas y calidad de los conformados; es el caso del “contenido de dióxido de sílice (SiO_2) encontrado en el análisis químico que a valores más altos permite estimar un menor porcentaje de contracción y plasticidad”¹⁷. De acuerdo a esto, el mejor aglomerante fue C1, seguido de C3, seguido de BV y C2.

Un “alto contenido de cuarzo (tomado del ensayo de difracción de rayos X) indica un alto contenido de material desgrasante”¹⁸ y cumple la función de ajustar la plasticidad a valores bajos. Los resultados obtenidos de la figura 14 muestran los difractogramas para las arcillas naturales de partida (aglomerantes), y se identifican las principales reflexiones características para esmectita (S), illita (I), beidelita (Bd), caolinita (K) y cuarzo (Q). Muñoz, H. J., Blanco, C., Anonio, G., Vicente, M. Á., & Galeano, L.A¹⁹, reportan que la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (tabla 5) proporciona información sobre la cantidad de cuarzo que puede estar presente en cada aglomerante. A partir de lo anterior, el mejor aglomerante fue en su orden BV, C3, C2 y C1, respectivamente.

Figura 13. Difractogramas de rayos X en polvo para arcillas naturales de partida (aglomerantes)



S: Esmectita, I: illita, Q: Cuarzo y F: Feldespato

Fuente. El presente estudio

¹⁷ Ibid., p. 103.

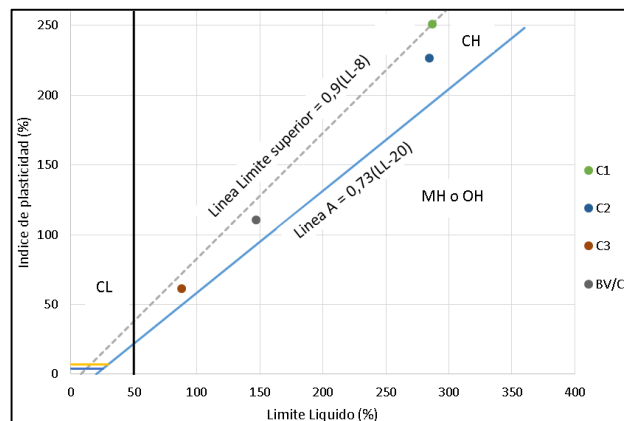
¹⁸ Ibid., p. 103.

¹⁹ MUÑOZ, Helir. J., BLANCO, Carolina., GIL, Antonio., VICENTE, Miguel. Á., GALEANO, Luis. A. Preparation of Al/Fe-Pillared Clays: Effect of the Starting Mineral. Materials, open Access, 2017. p.2.

La composición mineralógica (tabla 6) es importante ya que “el comportamiento reológico de la arcilla, es decir, su flujo viscoplastico bajo acción de esfuerzo mecánico es función de la composición mineralógica”²⁰, relacionando valores de plasticidad de mayor a menor para esmectita, illita y caolinita, respectivamente. A partir de esta tendencia, se anticipó a concluir que el material que mejor brindaría plasticidad al catalizador sería la mezcla precursora con BV, seguida de C3, seguida de C1, seguida de C2 y finalmente C1, respectivamente.

Para el caso de las arcillas estudiadas, todas presentaron alta plasticidad (CH-según USCS) (figura 14). Como se aprecia en la figura 15, los rápidos y elevados cambios de volumen ocasionaron fracturas en los especímenes, por lo que se realizaron procedimientos de secado que generaran pérdidas de agua y volumen graduales para disminuir la incidencia de facturas (figura 15 (b)).

Figura 14. Carta de plasticidad arcillas de partida (aglomerantes)



Fuente. El presente estudio

Figura 15. Contracción arcillas de partida (aglomerantes): (a) Secado rápido, (b) Secado progresivo.



Fuente. El presente estudio

²⁰ CHAN, Chee-Ming. Effect of natural fibres inclusion in clay bricks: Physico-mechanical properties. International Journal of Civil and Environmental Engineering, 2011, citado por: GÓMEZ, J, Op. Cit.

2.2 DISEÑO EXPERIMENTAL EFECTO NATURALEZA DEL AGLOMERANTE (DENA)

Se corrió un diseño experimental 2², para evaluar más a fondo el desempeño de los distintos aglomerantes empleados en el proceso de conformado de extruidos Al/Fe-PILC. La matriz experimental de cada bloque constó de 16 experimentos, para un total de 64 experimentos para los cuatro aglomerantes en toda la serie como se muestra en la tabla 8.

Tabla 8. Matriz de experimentos (DOE): Efecto naturaleza de aglomerante

Factores				Respuestas						
Muestra	Bloque	Relación Catalizador/ Aglomerante (%) (p/p)	Relación Líquido /sólido (v/p)*	Resistencia compresión (N)	Índice de Atrición (adimensional)	Tenacidad (J*10 ⁻³)	S _{BET} (m ² /g)	S _{µp} (m ² /g)	Eliminación Fenol (%)	Eliminación TOC (%)
^a MN14	C1	100	0,45	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
^a MN15	C1	80/20	0,17	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
^a MN16	C1	80/20	0,45	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
^a MN17	C1	94/6	0,65	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
^a MN18	C1	80/20	0,45	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
^a MN19	C1	80/20	0,45	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
^a MN20	C1	66/34	0,65	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
^a MN21	C1	80/20	0,45	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
^a MN22	C1	80/20	0,45	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
^a MN23	C1	94/6	0,25	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
MN24	C1	60/40	0,45	15,14	1,0000	0,22	ND	ND	ND	ND
^a MN25	C1	80/20	0,73	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
^a MN26	C1	80/20	0,45	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
^a MN27	C1	80/20	0,45	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
^a MN28	C1	66/34	0,25	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
^a MN29	C1	80/20	0,45	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
^a MN30	C2	100	0,45	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
^a MN31	C2	80/20	0,17	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
MN32	C2	80/20	0,45	7,93	0,3898	0,24	72	54	81	20
^a MN33	C2	94/6	0,65	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
MN34	C2	80/20	0,45	8,11	0,4648	0,09	74	55	82	16
MN35	C2	80/20	0,45	7,63	0,3827	0,10	72	52	82	16
MN36	C2	66/34	0,65	10,72	1,0000	0,14	ND	ND	ND	ND
MN37	C2	80/20	0,45	8,42	0,3762	0,08	74	53	83	15
MN38	C2	80/20	0,45	7,83	0,2947	0,11	70	40	88	15
^a MN39	C2	94/6	0,25	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
MN40	C2	60/40	0,45	14,11	1,0000	0,38	ND	ND	ND	ND
^a MN41	C2	80/20	0,73	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
MN42	C2	80/20	0,45	7,48	0,3946	0,09	56	36	70	16
MN43	C2	80/20	0,45	7,53	0,3310	0,12	74	45	86	10
^a MN44	C2	66/34	0,25	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
MN45	C2	80/20	0,45	6,93	0,3800	0,08	69	45	89	12

Tabla 8. (Continuación)

Factores				Respuestas						
Muestra	Bloque	Relación Catalizador/ Aglomerante (%) (p/p)	Relación Líquido /sólido (v/p)*	Resistencia compresión (N)	Índice de Atrición (adimensional)	Tenacidad ($J \cdot 10^{-3}$)	S_{BET} (m ² /g)	$S_{\mu p}$ (m ² /g)	Eliminación Fenol (%)	Eliminación TOC (%)
^a MN46	C3	100	0,45	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
^a MN47	C3	80/20	0,17	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
^a MN48	C3	80/20	0,45	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
^a MN49	C3	94/6	0,65	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
^a MN50	C3	80/20	0,45	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
^a MN51	C3	80/20	0,45	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
^a MN52	C3	66/34	0,65	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
^a MN53	C3	80/20	0,45	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
^a MN54	C3	80/20	0,45	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
^a MN55	C3	94/6	0,25	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
MN56	C3	60/40	0,45	5,35	0,0897	0,05	66	47	86	15
^a MN57	C3	80/20	0,73	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
^a MN58	C3	80/20	0,45	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
^a MN59	C3	80/20	0,45	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
^a MN60	C3	66/34	0,25	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
^a MN61	C3	80/20	0,45	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
^a MN62	BV	100	0,45	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
^a MN63	BV	80/20	0,17	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
MN64	BV	80/20	0,45	15,50	0,0947	0,25	82	63	78	9
^a MN65	BV	94/6	0,65	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
MN66	BV	80/20	0,45	13,16	0,0605	0,22	92	67	75	17
MN67	BV	80/20	0,45	13,39	0,0738	0,26	111	81	72	12
MN68	BV	66/34	0,65	1,81	0,5329	0,06	73	56	68	11
MN69	BV	80/20	0,45	16,20	0,0520	0,29	85	65	72	14
MN70	BV	80/20	0,45	14,67	0,0713	0,60	95	69	70	10
^a MN71	BV	94/6	0,25	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
MN72	BV	60/40	0,45	26,00	0,0134	0,67	77	53	76	12
^a MN73	BV	80/20	0,73	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
MN74	BV	80/20	0,45	13,55	0,0773	0,17	85	56	73	11
MN75	BV	80/20	0,45	16,06	0,0636	0,23	98	64	71	9
^a MN76	BV	66/34	0,25	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
MN77	BV	80/20	0,45	14,10	0,0693	0,28	88	57	74	9

a = consistencia inadecuada para extrusión, ésta muestra no pudo ser preparada, **ND**= No determinado debido a que la muestra no fue resistente a la atrición, **S_{BET}**= Área superficial BET; **S_{μp}**= Área de microporo; * v/p =mL H₂O/g sólido.

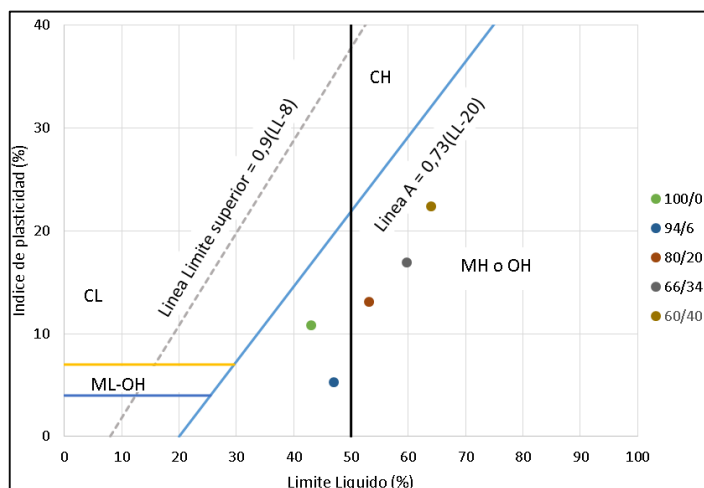
- **Plasticidad:** Se evaluaron los límites plástico (LP) y líquido (LL) para cada relación de la matriz experimental (tabla 8), realizando la mezcla en seco de los materiales en polvo. Los resultados de los límites de Atterberg para cada aglomerante se presentan en las tablas 9 a 12, y la ubicación de cada mezcla en la carta de plasticidad para la clasificación de suelos según SUCS se muestra en las figuras 16 a 19.

Tabla 9. Límites de Atterberg muestras Bloque C1

Relación Catalizador/Aglomerante	LP (%)	LL (%)	IP (%)
100 ^a	32,80	43,00	10,80
94/6 ^b	41,70±0,42	47,00	5,30±0,43
80/20 ^c	40,15± 0,93	53,11± 0,42	12,91± 1,12
66/34 ^b	42,85±0,21	59,75± 2,83	16,90±0,14
60/40 ^a	41,60	64,00	22,40

La desviación estándar fue calculada en base al número de repeticiones a, b o c definidas según la tabla 8 (a: Ensayo con una corrida, b: Ensayo con 2 corridas y c: Ensayo con 10 corridas).
Fuente. El presente estudio

Figura 16. Carta de plasticidad Bloque C1



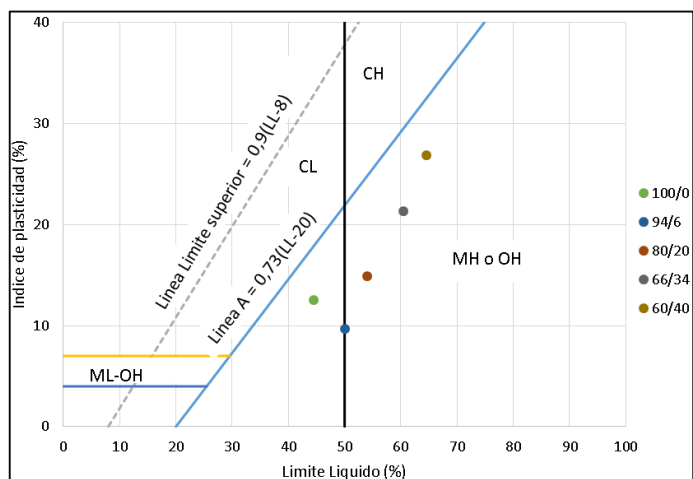
Fuente. El presente estudio

Tabla 10. Límites de Atterberg muestras Bloque C2

Relación Catalizador/Aglomerante	LP (%)	LL (%)	IP (%)
100 ^a	32,00	44,50	12,50
94/6 ^b	40,30± 0,42	50,00± 0,71	9,65± 0,35
80/20 ^c	39,27± 1,05	53,84± 0,82	14,59± 1,58
66/34 ^b	39,20	62,75± 2,47	21,30± 0,71
60/40 ^a	37,60	60,00	26,90

La desviación estándar fue calculada en base al número de repeticiones a, b o c definidas según la tabla 8 (a: Ensayo con una corrida, b: Ensayo con 2 corridas y c: Ensayo con 10 corridas).
Fuente. El presente estudio

Figura 17. Carta de plasticidad Bloque C2



Fuente. El presente estudio

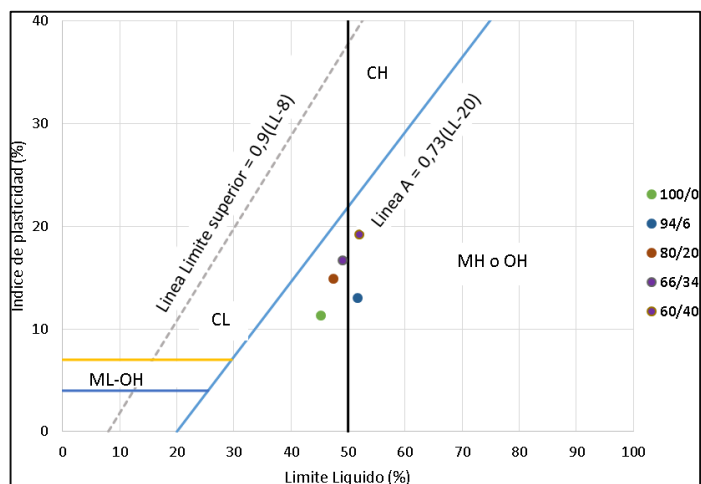
Tabla 11. Límites de Atterberg muestras Bloque C3

Relación Catalizador/Aglomerante	LP (%)	LL (%)	IP %)
100 ^a	33,90	45,20	11,30
94/6 ^b	38,65± 0,35	51,65±0,21	13,00± 0,57
80/20 ^c	32,60± 0,50	47,72± 0,89	15,12± 1,07
66/34 ^b	32,35± 0,21	49,06± 0,62	16,70± 0,42
60/40 ^a	32,80	51,97	19,20

La desviación estándar fue calculada en base al número de repeticiones a, b o c definidas según la tabla 8 (a: Ensayo con una corrida, b: Ensayo con 2 corridas y c: Ensayo con 10 corridas).

Fuente. El presente estudio

Figura 18. Carta de plasticidad Bloque C3



Fuente. El presente estudio

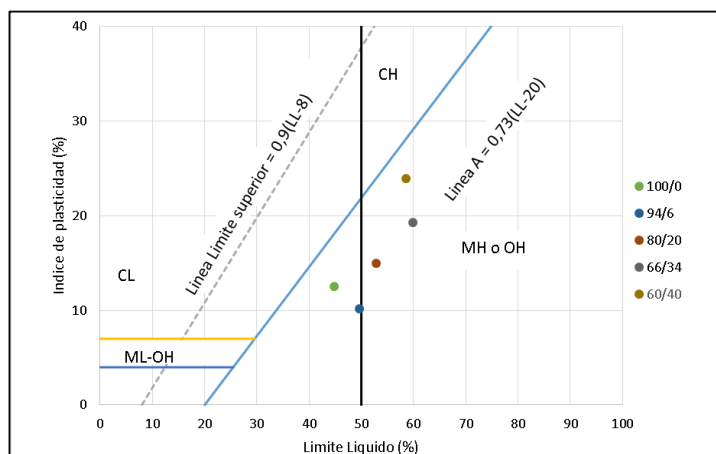
Tabla 12. Límites de Atterberg Bloque BV

Relación Catalizador/Aglomerante	LP (%)	LL (%)	IP (%)
100 ^a	32,30	44,80	12,50
94/6 ^b	39,45± 1,20	49,65±0,21	10,20± 0,99
80/20 ^c	37,84±0,31	52,83± 0,75	14,99± 0,73
66/34 ^b	40,40±0,14	59,80±0,28	19,30± 0,28
60/40 ^a	34,80	58,60	23,90

La desviación estándar fue calculada en base al número de repeticiones a, b o c definidas según la tabla 8 (a: Ensayo con una corrida, b: Ensayo con 2 corridas y c: Ensayo con 10 corridas).

Fuente. El presente estudio

Figura 19. Carta de plasticidad Bloque BV



Fuente. El presente estudio

Se generalizo el intervalo donde puede ser moldeada la mezcla según el tipo de aglomerante utilizado (tabla 13). El intervalo de moldeo fue determinado entre el mayor LP (humedad mínima) y el menor LL (humedad máxima).

Tabla 13. Intervalos de moldeo mezcla precursora de conformado

Aglomerante utilizado	Humedad mínima (%)	Humedad máxima (%)	Intervalo plástico (%)
C1	42,85	64,00	21,15
C2	40,30	62,75	22,45
C3	38,65	51,97	13,32
BV	40,40	59,80	19,40

Fuente. El presente estudio

Conformado: para el sólido se utilizó los materiales en polvo (catalizador intercalado Al/Fe-INT/MC-P y aglomerante) tamizados a malla 60 y se requirió 5,0

g de sólido (catalizador/aglomerante) para determinar todas las respuestas; para cada punto se calculó la cantidad de sólido que se requería para cumplir los 5,0 g según las relaciones catalizador/aglomerante de la matriz experimental (tabla 8). Una vez se determinó la cantidad de catalizador y aglomerante, estos fueron colocados en un mortero de laboratorio; inicialmente el catalizador después se adicionó el aglomerante y fueron mezclados en seco con una espátula. Una vez homogenizada la mezcla se agregó el agua según lo indicado en la tabla 8 con el fin de cumplir las relaciones líquido/sólido (v/p). A continuación, se procedió a realizar el conformado de la mezcla por extrusión con ayuda de una jeringa de plástico para obtener materiales cilíndricos con diámetro de 2,8 mm de diferentes longitudes, los cuales posteriormente se cortaron manualmente con una cuchilla, a una longitud de 5,6 mm para realizar la prueba de resistencia a la compresión, 8,5 mm para la prueba de tenacidad y 2,8 mm para las pruebas de atrición, texturales y químicas.

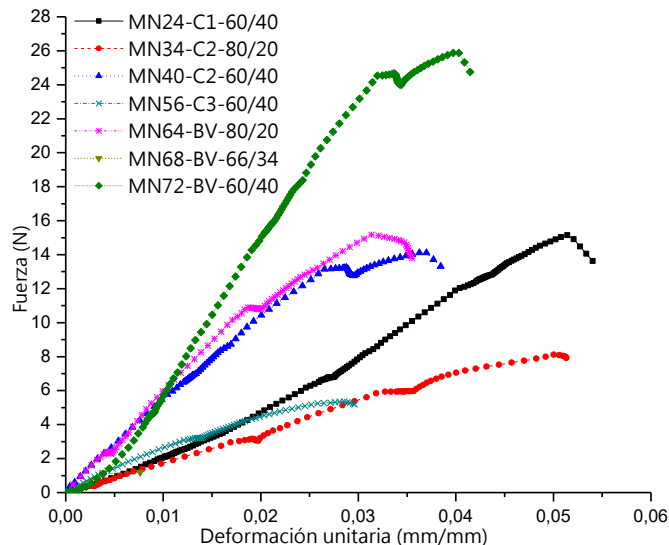
La extrusión en muchos de los puntos del diseño experimental no fue la adecuada, presentando inconsistencias del conformado en cuanto a su geometría por excesos o insuficiencias de agua, logrando un mejor comportamiento para los aglomerantes C2 y BV. Lo anterior también fue reflejado en las cartas de plasticidad (figuras 17 a 20) para las diferentes relaciones catalizador/aglomerante de cada aglomerante, con una mayor dispersión de los puntos para las mezclas precursoras con C1, C2 y BV en comparación con C3, cuyos puntos se ubicaron y concentraron en su mayoría en la zona de baja plasticidad; lo que indicó que esta arcilla no proporciona el efecto deseado sobre la mezcla precursora en términos de trabajabilidad durante la extrusión.

Además el buen comportamiento de las mezclas precursoras con BV y C2, al parecer fue debido a que las dos arcillas presentaron altos contenidos de esméctica asociados a equilibrados contenidos de cuarzo; teniendo en cuenta las reflexiones características de cuarzo (ensayos de DRX figura 13) en donde no se observó contaminación de este mineral en comparación con su contenido de esméctica.

- **Propiedades Mecánicas:** todos los especímenes presentaron en la gráfica de fuerza vs deformación comportamientos típicos de materiales frágiles, sin ninguna zona plástica como muestra la figura 20, en el que una vez se llegó a la resistencia máxima no se producían deformaciones permanentes y el espécimen era fracturado. Los resultados que se obtuvieron de resistencia a la compresión presentados en la tabla 8, obedecieron a cambios físicos durante el secado, cambios químicos durante la calcinación y calidad de los especímenes ensayados. En el secado ocurrió la contracción de los especímenes, influyendo la aparición de grietas y disminución de la sección transversal de los especímenes ensayados; el grado de contracción no fue evaluado en cada relación catalizador/aglomerante de la tabla 8, pero estaba claramente relacionado con los valores del límite de contracción de la tabla 7, para cada aglomerante y las contracciones de los especímenes fueron mayores a medida que el límite de contracción disminuía. La

calcinación fue realizada a 500 C y quizá solo se produjo la deshidroxilación del mineral caolinita en metacaolinita; el cual mejora la resistencia a la compresión. Finalmente, la calidad de los especímenes influyó en la correcta aplicación de la fuerza durante el ensayo de compresión simple y se obtuvo resistencias más elevadas en los especímenes sin ninguna irregularidad geométrica.

Figura 20. Deformación unitaria vs Fuerza del ensayo resistencia a la compresión-DENA

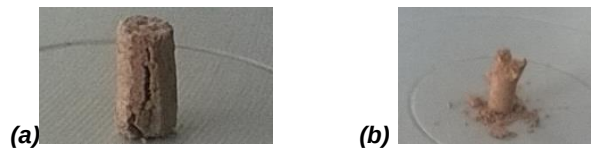


Fuente. El presente estudio

En la relación catalizador/aglomerante igual a 60/40 se obtuvo una resistencia a la compresión de 15,14 N para C1, 14,11 N para C2, 5,35 N para C3 y 26 N para BV. La elevada resistencia mecánica de BV pudo estar relacionada a que este aglomerante mostró mayor porcentaje de caolinita (6%) en comparación con los demás aglomerantes (1%). Seguido al aglomerante BV se obtuvo que el aglomerante que aportó mayor resistencia mecánica a los especímenes fue: C1, seguido de C2, seguido de C3; la diferencia de la resistencia a la compresión obtenida de C1 con respecto a C2 radica en que el aglomerante C1 ocasionó menores contracciones en los especímenes y la baja resistencia de C3 estuvo determinada por las irregularidades geométricas durante el conformado.

La resistencia de los conformados aumentó a bajas relaciones catalizador/aglomerante, pero solo en los rangos de capacidad de moldeo establecidos en la tabla 13. Se presentó además en el caso de resistencias elevadas, deformaciones menores como se muestra en la figura 20, con una fragmentación como se muestra en la figura 21(a) y en el caso de resistencias menores un desmoronamiento del espécimen, como se muestra en la figura 21 (b). Sugiriendo a partir de este parámetro que el mejor aglomerante sería en su orden BV, C2, C1 y C3.

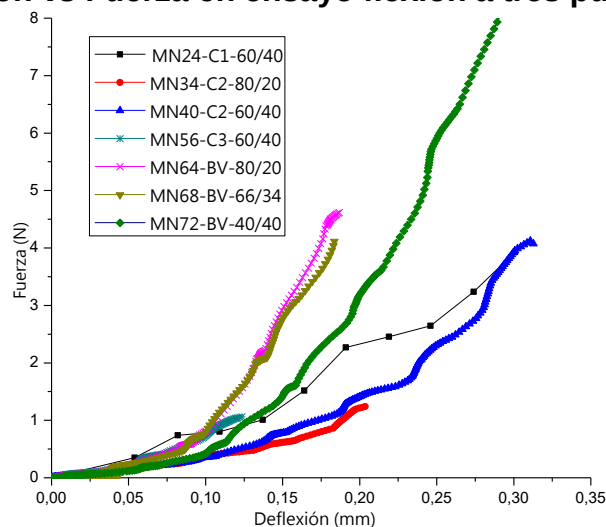
Figura 21. Fractura conformados en prueba a la compresión simple: (a) Fragmentación de espécimen. (b) Desmoronamiento del espécimen



Fuente. El presente estudio

La atrición en éste caso resulto la propiedad mecánica con mayor importancia en el diseño, ya que presentó la condición más desfavorable en la que estaría trabajando el extruido. Los extruidos con el aglomerante C1 fueron totalmente inestables en el agua, excluyendo por esto a C1 como agente aglomerante. Para los demás aglomerantes se obtuvo mayor grado de estabilidad en el agua, con menores degradaciones para los conformados preparados con los aglomerantes BV, C3 y C2, en su orden. Como se presentó anteriormente el posible metacaolín producto de la deshidroxilación de la caolinita favoreció las propiedades mecánicas de los conformados; en el que posiblemente actuó como aglutínate de la fracción no plástica de cada aglomerante (cuarzo). Lo anterior se presentó en mejor medida en el aglomerante BV el cual tenía el mayor porcentaje de caolinita, seguido de C3; el cual según los difractogramas de rayos X (figura 13) se estimó un bajo contenido de cuarzo, seguido de C2 el cual contenía proporciones tanto de caolinita y cuarzo, y finalmente C1 el cual como se indicó anteriormente tiene mayor cantidad de cuarzo. La tenacidad obtenida a partir de la figura 22, muestra que el conformado con el aglomerante BV alcanzó valores más altos en la fuerza requerida para romper el espécimen, como también en las deflexiones antes de romperse y la influencia del catalizador corresponde a las consideraciones que se plantearon en la resistencia a la compresión.

Figura 22. Deflexión vs Fuerza en ensayo flexión a tres puntos-DENA



Fuente. El presente estudio

- **Propiedades Fisicoquímicas:** Los investigadores que conforman el Componente Químico del proyecto Agua Potable Nariño-SGR determinaron el área superficial SBET, área de microporo, el comportamiento catalítico en la depuración de fenol mediante peroxidación catalítica en fase húmeda en régimen semi-batch. Los resultados mostraron que al disminuir la relación de catalizador/aglomerante, en todos los casos, había una disminución de las propiedades texturales de los materiales; sin embargo, esta disminución de área superficial y área de microporo fue menos pronunciada al emplear el aglomerante tipo BV. Además para el caso del comportamiento catalítico se evidencio valores inferiores en los extruidos preparados con aglomerante BV, que con aglomerante C2; la principal incidencia fue que los extruidos preparados con aglomerante C2 fueron menos resistentes a la atrición con respecto a BV, desintegrándose y quizá actuaron como catalizador en polvo.

2.2.1 Análisis estadístico multirespuesta-DENA. Con la modelación de los parámetros de respuesta en función de los dos factores experimentales objeto de estudio, se determinó el valor óptimo de cada respuesta y finalmente se combinaron todas las respuestas para determinar los parámetros de la mejor mezcla precursora, en términos de cantidad de catalizador/aglomerante (p/p) y líquido/sólido (v/p). La modelación se evaluó entonces solo para el bloque BV (aglomerante BV), ya que en los bloques C1 y C3 existió una falta de datos considerable en la matriz experimental y en el caso del bloque C2, de las 10 muestras obtenidas solo 8 presentan la totalidad de los resultados. Es importante tener en cuenta que la falta de datos para las series C1, C2 y C3 obedeció a las pobres resistencias mecánicas de los conformados y/o la imposibilidad de extruir sus mezclas precursoras.

Tipo de optimización: Superficie de Respuesta

Tipo de diseño estadístico: Central compuesto 2^2 +estrella

Características del diseño: Rotable y ortogonal

Tabla 14. Asignación de factores y niveles- DENA

Factores	Bajo	Alto	Continuo
A: CAT/AGL ^a	60	100	Sí
B: LIQ/SOL ^b	0,17	0,73	Sí

a) Relación catalizador/aglomerante, b) Relación Líquido/sólido

Fuente. El presente estudio

A continuación se presenta con más detalle el análisis para cada respuesta por separado respecto a las propiedades mecánicas, terminando con el análisis multirespuesta. El análisis respecto a las demás variables se presenta en el Anexo C.

- **Resistencia a la compresión-DENA:** en la tabla 15 se presenta el análisis de varianza para la respuesta resistencia a la compresión, con un valor-P menor a 0,05

en los dos factores de estudio lo cual indicó que ambos fueron estadísticamente significativas sobre la respuesta en estudio.

Tabla 15. ANOVA para la respuesta resistencia a la compresión-DENA

Fuente	Suma de Cuadrados	G.L	Cuadrado Medio	Valor P
Factor (CAT/AGL)	115,95	1	115,95	0,00
Factor (LIQ/SOL)	287,18	1	287,18	0,00
Error total	10,39	7	1,49	
Total (corr.)	303,70	9		

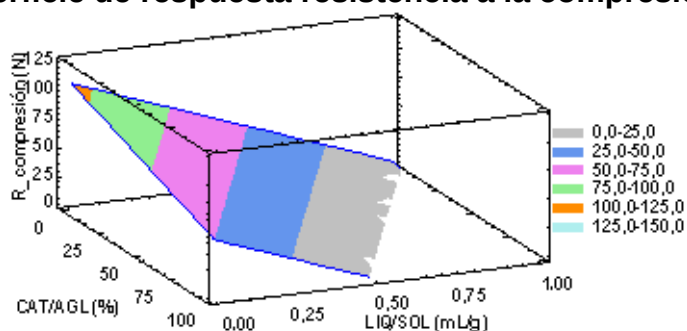
Fuente. El presente estudio

Con el modelo lineal para esta respuesta se obtuvo una r-cuadrada ajustada, que explica el 95,6% de la misma; la ecuación de regresión fue:

Resistencia a la compresión (N)=106,98 -0,57*(CAT/AGL) -103,82*(LIQ/SOL)

La figura 23 muestra la superficie de respuesta con respecto a los dos factores, en donde se pudo observar que el factor más influyente sobre ésta respuesta fue el factor (LIQ/SOL) de manera inversamente proporcional, obteniendo el óptimo con la menor relación (catalizador/ aglomerante) (60) y con la menor relación (Líquido/sólido) (0,17) con un valor de resistencia a la compresión de 55,07 N.

Figura 23. Superficie de respuesta resistencia a la compresión-DENA



Fuente. El presente estudio

• **Atrición-DENA.** En la tabla 16 se muestra el análisis de varianza para la respuesta Atrición, con un valor-P menor a 0,05 en los dos factores experimentales estudiados, lo cual indicó que eran estadísticamente significativos sobre la respuesta atrición. Con el modelo lineal para esta respuesta se obtuvo una r-cuadrada ajustada, que explica el 99,3%; la ecuación de regresión fue:

Atrición = -1,2880 + 0,0029* (CAT/AGL)+2,5124* (LIQ/SOL)

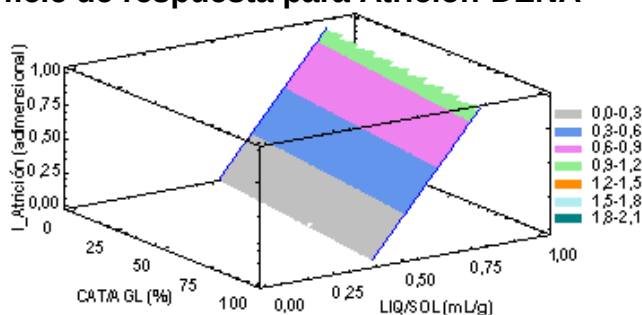
Tabla 16. ANOVA para la respuesta atrición-DENA

Fuente	Suma de Cuadrados	G.L	Cuadrado Medio	Valor P
Factor (CAT/AGL)	0,0030	1	0,0029	0,0039
Factor (LIQ/SOL)	0,1682	1	0,1682	0,0000
Error total	0,0011	7	0,0002	
Total (corr.)	0,2019	9		

Fuente. El presente estudio

La figura 24 muestra la superficie de respuesta, en donde se pudo observar que el factor más influyente sobre esta respuesta fue el factor (LIQ/SOL), de manera inversamente proporcional. Se obtuvo el menor índice de atrición con la relación (CAT/AGL) (60) y con la menor relación (LIQ/SOL) (0,17), con una región que alcanzó un índice de atrición 0. De esta manera como la respuesta no presentó un mínimo absoluto se fijó un índice de 0,0134 como óptimo, siendo el menor valor de la tabla 9 para el análisis multirespuesta.

Figura 24. Superficie de respuesta para Atrición-DENA



Fuente. El presente estudio

- **Tenacidad-DENA.** En la tabla 17 se muestra el análisis de varianza para la respuesta tenacidad, con un valor-P menor a 0,05 en los dos factores experimentales estudiados, indicando que fueron estadísticamente significativos sobre la respuesta tenacidad.

Tabla 17. ANOVA para la respuesta tenacidad-DENA

Fuente	Suma de Cuadrados	G.L	Cuadrado Medio	Valor P
Factor (CAT/AGL)	0,13	1	0,13	0,03
Factor (LIQ/SOL)	0,16	1	0,16	0,02
Error total	0,12	7	0,02	
Total (corr.)	0,32	9		

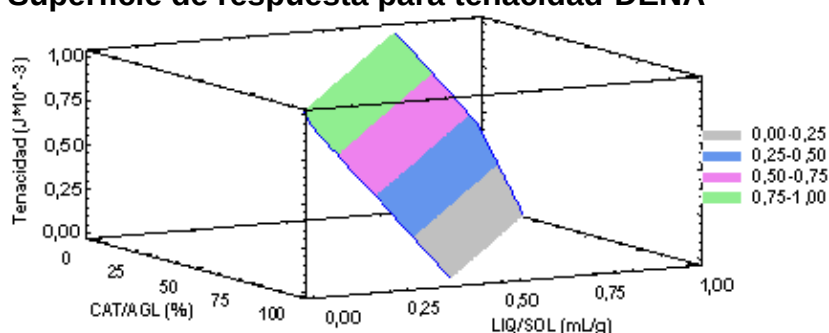
Fuente. El presente estudio

Con el modelo lineal para esta respuesta se obtuvo una r-cuadrada ajustada, que explica el 50,7% de la respuesta; la ecuación de regresión es:

$$\text{Tenacidad} = 2,93 - 0,02 * (\text{CAT/AGL}) - 2,48 * (\text{LIQ/SOL})$$

La figura 25 muestra la superficie para la respuesta tenacidad. Se pudo observar que tanto el factor (CAT/AGL) como el factor (LIQ/SOL), eran inversamente proporcionales al valor de la tenacidad y se obtuvo la mayor tenacidad con la menor relación (catalizador/aglomerante) (60) y con la menor relación (Líquido/Sólido) (0,17) un valor de tenacidad de $1,36 \text{ J} * 10^{-3}$.

Figura 25. Superficie de respuesta para tenacidad-DENA



Fuente. El presente estudio

2.2.2 Óptimo global-DENA. Teniendo en cuenta las respuestas relacionadas con las propiedades mecánicas se determinó el óptimo parcial para estas propiedades; 60% de catalizador y 40% de aglomerante y 0,17 para el factor (LIQ/SOL), siendo más influyente la relación (líquido/Sólido).

En la tabla 18 se presenta la combinación de factores para lograr el mejor valor para las propiedades fisicoquímicas.

Tabla 18. Óptimo para cada respuesta fisicoquímica-DENA

Variable	Factor (CAT/AGL) ^a	Factor (LIQ/SOL) ^b	Óptimo
Área Superficial (m ² /g)	100,0	0,17	119
Área de microporo (m ² /g)	100,0	0,17	79
Eliminación Fenol (%)	60,0	0,17	86,0
Eliminación TOC (%)	60,0	0,17	13,1

a: relación Catalizador/Aglomerante, b: relación Líquido/Sólido.

Fuente. El presente estudio

Entre tanto, se llevó a cabo la optimización global combinando todas las respuestas en una sola función con el fin de maximizarla (figura 26), con valores de ponderación indicados en la tabla 19 para cada respuesta.

Tabla 19. Valores óptimos de las variables respuesta empleando la combinación óptima de los factores estudiados para el bloque 4 (BV)

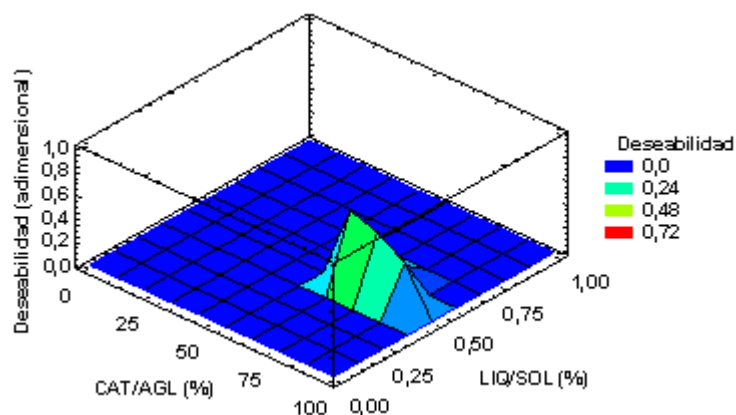
Respuesta	Óptimo	Ponderación ^a	Meta
Resistencia a la compresión (N)	22,93	3	maximizar
Índice de atrición (adimensional)	0,0134	5	minimizar
Tenacidad ($J \cdot 10^{-3}$)	0,56	3	maximizar
Área superficial (m^2/g)	82	1	maximizar
Área de microporo (m^2/g)	57	1	maximizar
Eliminación fenol (%)	75,3	3	maximizar
Eliminación TOC (%)	11,8	3	maximizar

a: Ponderación comprendida entre 1-5 según la importancia de la respuesta

Fuente. El presente estudio

La función “Deseabilidad” está definida entre 0,00 y 1,00, siendo mejor los valores más cercanos a 1,00. La combinación óptima de los factores experimentales resultó con una deseabilidad global de 0,64. Dicha combinación involucra una relación (Catalizador/Aglomerante) de 67/33 y una relación (Líquido/Sólido) de 0,44, con los cuales se alcanzaron los valores de la tabla 19. De esta manera se establecieron las condiciones óptimas para la preparación de la mezcla precursora de conformado con la meta de la tabla 19 de las propiedades mecánicas y fisicoquímicas del catalizador Al/Fe – PILC en la degradación PCFH de fenol, en premier de la arcilla BV se seleccionó como mejor agente aglomerante.

Figura 26. Superficie de la función de deseabilidad-DENA



Fuente. El presente estudio

3. EXTRUSIÓN

El conformado por extrusión se llevó a cabo mediante un dispositivo tipo pistón, con contratapas en la boquilla de salida como se muestra en la figura 27, las cuales permitieron extruir conformados en forma de cilindro compacto y rasching. Se debe tener en cuenta que solo para la forma de cilindros compactos se pudo extruir en diferentes diámetros.

Figura 27. Dispositivo de extrusión



Fuente. El presente estudio

El dispositivo funcionaba mediante el empuje del pistón por una prensa mecánica, como se muestra en la figura 28, en el que la velocidad de empuje era controlada manualmente.

Figura 28. Montaje Extrusión



Fuente. El presente estudio

3.1 DISEÑO EXPERIMENTAL EFECTO VELOCIDAD DE EXTRUSIÓN Y FORMA DE EXTRUIDOS (DEVFE)

Se tomaron 3 puntos para la velocidad de extrusión en la prensa mecánica, identificados como punto bajo, alto y punto central como se muestra en la tabla 20, replicando 3 veces para cada punto, para un total de 18 puntos experimentales.

Tabla 20. Niveles de operación Extrusión

Nivel	Velocidad de Extrusión (mm/min)
Bajo	1,0
Central	1,6
Alto	3,5

Fuente. El presente estudio

El nivel bajo fue fijado teniendo en cuenta que durante el conformado por extrusión hubo pérdidas de agua de la mezcla precursora; pérdidas que se reflejaron con goteos y exudaciones de agua en la salida de la boquilla y las cuales estaban relacionadas en función de la velocidad de extrusión, siendo mayores cuando la velocidad de extrusión disminuía. De esta manera el valor que se adoptó como punto bajo de velocidad correspondió a la velocidad mínima donde fue posible la extrusión, ya que para valores más bajos las pérdidas de agua fueron a tal grado que la mezcla perdió fluidez y se produjo la compactación del material en el pistón utilizado. Según Avgustinik, A.²¹ lo anterior es debido a que el agua al entrar en contacto con la arcilla presenta dos comportamientos distintos, existiendo una humedad adsorbida por la arcilla denominada “agua afianzada” y el agua que se distribuye por los intersticios de la partículas con mayor movilidad denominada “agua relajada” cuyo contenido de aumenta según el estado de la arcilla, hasta llegar al límite líquido y la cual puede ser exprimida por compresión.

La velocidad de extrusión del nivel alto correspondió a la mayor velocidad en el que se pudo operar la prensa y el punto central correspondió a un punto dentro del intervalo determinado por el nivel alto y bajo de operación. En la tabla 21 se muestra la matriz experimental utilizada para el respectivo análisis estadístico, definiendo la forma del conformado como bloque y las respuestas evaluadas fueron: (1) resistencia a la compresión, (2) atrición, (3) tenacidad, (4) área superficial (S_{BET}), (5) área de microporo ($S_{\mu p}$) y (6) porcentaje de eliminación de fenol.

²¹ AVGUSTINIK, A. Cerámica. 2da Edición. Versión española por Diorki, Barcelona: Reverté, 1983, p. 92-93.

Tabla 21. Matriz de experimentos: efecto velocidad extrusión y forma del extruido

Factores			Respuestas					
Bloque	Muestra	Velocidad De extrusión (mm/min)	Resistencia a la compresión (N)	Índice de atrición (adimensional)	Tenacidad ($J \times 10^{-3}$)	S_{BET} (m^2/g)	S_{up} (m^2/g)	Eliminación Fenol (%)
Cilindro	MC1	1,6	105,75	0,0049	0,45	91	69	20,5
Cilindro	MC2	3,5	99,17	0,0011	0,71	86	58	9,8
Cilindro	MC3	1,0	90,38	0,0013	0,57	101	53	13,4
Cilindro	MC4	1,6	83,88	0,0015	0,59	89	56	6,2
Cilindro	MC5	3,5	119,05	0,0074	0,73	105	73	10,8
Cilindro	MC6	3,5	64,94	0,0035	0,70	87	47	6,9
Cilindro	MC7	1,6	64,70	0,0012	0,36	97	59	4,9
Cilindro	MC8	1,0	92,04	0,0056	0,41	108	55	9,9
Cilindro	MC9	1,0	88,15	0,0009	0,56	101	55	14,0
Rasching	MR1	1,0	72,42	0,0023	0,49	93	59	10,6
Rasching	MR2	1,6	77,74	0,0059	0,46	107	56	8,0
Rasching	MR3	3,5	46,66	0,0027	1,32	98	52	26,3
Rasching	MR4	3,5	101,12	0,0063	0,66	91	58	31,8
Rasching	MR5	1,0	66,62	0,0021	0,73	93	51	13,4
Rasching	MR6	1,6	73,45	0,0062	0,53	95	66	20,5
Rasching	MR7	3,5	120,16	0,0041	0,53	96	69	9,0
Rasching	MR8	1,6	76,15	0,0072	0,63	104	66	10,7
Rasching	MR9	1,0	56,66	0,0054	0,81	90	69	6,0

Fuente. El presente estudio

- Conformado-DEVFE:** Se utilizaron las relaciones óptimas de catalizador/aglomerante/agua (p/p/v), se utilizó el sólido en polvo (67% catalizador intercalado Al/Fe-INT/MC-P y 33% de aglomerante BV) tamizados a malla 60, se mezclaron en seco, donde una vez homogenizado se agregó el 44% de agua (referido a la masa total del solido). Se realizó el conformado de la mezcla por extrusión con un diámetro de salida de: (a) cilíndricos compactos igual a 3,18 mm (1/8”) y (b) cilindros rasching de diámetro exterior igual a 3,18 mm (1/8”) con un espesor de pared igual a 1,09 mm.

En la extrusión se obtuvieron conformados de diferente longitud como se muestra en la figura 29, los cuales fueron cortados a 6,40 mm para obtener las muestras de cada punto experimental como se muestra en la figura 30. Secados a temperatura ambiente por 24 horas, posteriormente fueron secados a 60 °C y finamente

calcinados al aire a 500 °C/2 horas, para obtener de esta manera los conformados pilarizados de la figura 30.

Figura 29. Extruidos obtenidos en diferentes longitudes



Fuente. El presente estudio

Figura 30. Conformados por extrusión: (a) antes de la calcinación y (b) después de la calcinación

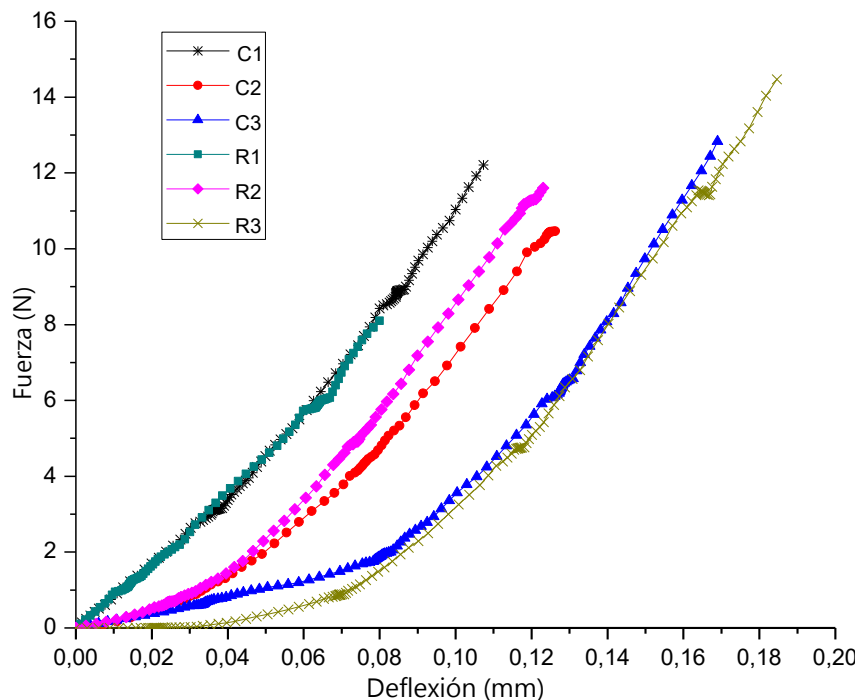


Fuente. El presente estudio

- **Propiedades Mecánicas-DEVFE:** En los ensayos de compresión bajo los cuales se determinó la resistencia de cada conformado, se obtuvieron comportamientos de fragmentación y no de desmoronamiento para las muestras ensayadas. Así mismo se obtuvo mejores resultados de resistencia a la compresión y atrición en comparación con la optimización de la sección 2.2.2; con el aumento de la resistencia a la compresión simple y la reducción en la degradación del conformado en la prueba de atrición. En cuanto a la tenacidad, el valor obtenido se acercó al óptimo esperado.

Las curvas de la figura 3 las cuales se obtuvieron del ensayo para determinar la tenacidad, se observó que la deflexión cuando se produce la rotura se redujo considerablemente, casi un 50 % respecto a las presentadas en la figura 21, pero a esto se asoció a que la fuerza de rotura fue mayor.

Figura 31. Deflexión vs Fuerza Ensayo flexión a tres puntos-DEVFE



Los sufijos 1,2 y 3 corresponden a las velocidades 1,0 mm/min, 1,6 mm/min y 3,5 mm/min respectivamente.

Fuente. El presente estudio

- **Propiedades físico-químicas-DEVFE:** Se obtuvieron mayores valores, con respecto al óptimo establecido en el estudio del aglomerante (sección 2.2.2), en el que se esperaban $82 \text{ m}^2/\text{g}$ para área superficial y $57 \text{ m}^2/\text{g}$ para área de microporos. La variable que presentó una disminución notablemente con respecto al valor establecido como óptimo, fue la degradación de fenol; se esperaba porcentajes de eliminación cercanos al 75,3 % pero solo se logró una degradación máxima de 20,5% para cilindros y 31,8% para anillos rasching. La disminución en la eliminación de fenol pudo deberse a que los conformados con la prensa mecánica fueron más resistentes a la atrición en el agua, con menos cantidad de material en polvo, reduciendo sensiblemente el acceso del contaminante a los poros del material.

3.1.1 Análisis estadístico-DEVFE. Los factores objeto de estudio fueron la forma y la velocidad de extrusión en dos y tres niveles experimentales, respectivamente. Se realizó el análisis de varianza (ANOVA) multifactorial para cada variable de respuesta y se determinó su significancia estadística; el análisis estadístico de este tipo relaciona cada factor experimental (velocidad y forma), en cada nivel y la interacción entre ellos. A continuación se muestra los resultados obtenidos para las propiedades mecánicas en las tablas 22 a 24.

Tabla 22. ANOVA multifactorial para la respuesta resistencia a la compresión-DEVFE

Fuente	Suma de Cuadrados	G.L	Cuadrado Medio	Valor-P
EFECTOS PRINCIPALES				
A:Velocidad de extrusión (mm/min)	681,11	2	340,56	0,4901
B:Forma	761,80	1	761,80	0,2701
INTERACCIONES				
AB	332,57	2	166,29	0,6985
RESIDUOS	5396,50	12	449,71	
TOTAL (CORREGIDO)	7172,00	17		

Fuente. El presente estudio

Tabla 23. ANOVA multifactorial para la respuesta atrición-DEVFE

Fuente	Suma de Cuadrados	G.L	Cuadrado Medio	Valor-P
EFECTOS PRINCIPALES				
A:Velocidad de extrusión (mm/min)	0,000008	2	0,000004	0,4379
B:Forma	0,000013	1	0,000013	0,1251
INTERACCIONES				
AB	0,000012	2	0,000006	0,3041
RESIDUOS	0,000057	12	0,000005	
TOTAL (CORREGIDO)	0,000090	17		

Fuente. El presente estudio

Tabla 24. ANOVA multifactorial para la respuesta tenacidad-DEVFE

Fuente	Suma de Cuadrados	G.L	Cuadrado Medio	Valor-P
EFECTOS PRINCIPALES				
A:Velocidad de extrusión (mm/min)	0,2292	2	0,1146	0,0931
B:Forma	0,0648	1	0,0648	0,2237
INTERACCIONES				
AB	0,0061	2	0,0031	0,9259
RESIDUOS	0,4723	12	0,0394	
TOTAL (CORREGIDO)	0,7724	17		

Fuente. El presente estudio

Para las propiedades mecánicas de estudio se presentó en todos los casos un valor-P mayor a 0,05, indicando que las variaciones en la velocidad de extrusión y forma del conformado no afectaron considerablemente cada respuesta de estudiada.

Para las propiedades fisicoquímicas el valor-P indicó que el factor velocidad de extrusión no afectó a ninguna de las propiedades estudiadas. Aunque para el factor forma, el valor-P indicó la significancia estadística solo para el área superficial. Los resultados del análisis de varianza (ANOVA multifactorial) para estas propiedades se presentan en el ANEXO D.

3.1.2 Óptimo global-DEVFE. Para la elección de la forma y velocidad de extrusión se tuvieron en cuenta las medias obtenidas para cada factor en cada nivel experimental (tablas 25, 26 y 27).

Tabla 25. Tabla de Medias para la respuesta resistencia a la compresión-DEVFE

Forma	Velocidad de Extrusión (mm/min)	Casos	Media	Error	Límite Inferior	Límite Superior
Cilindro	1,0	3	90,19	1,127	89,06	91,32
Cilindro	1,6	3	84,78	11,86	72,92	96,64
Cilindro	3,5	3	94,39	15,80	78,59	110,20
Rasching	1,0	3	65,23	4,60	60,63	69,83
Rasching	1,6	3	75,78	1,25	74,53	77,03
Rasching	3,5	3	89,31	22,02	67,29	111,34

Fuente. El presente estudio

Tabla 26. Tabla de Medias para para la respuesta atrición-DEVFE

Forma	Velocidad de extrusión (mm/min)	Casos	Media	Error	Límite Inferior	Límite Superior
Cilindro	1,0	3	0,0026	0,0015	0,0011	0,0041
Cilindro	1,6	3	0,0025	0,0012	0,0014	0,0037
Cilindro	3,5	3	0,0040	0,0018	0,0022	0,0058
Rasching	1,0	3	0,0033	0,0011	0,0022	0,0044
Rasching	1,6	3	0,0065	0,0005	0,0060	0,0070
Rasching	3,5	3	0,0044	0,0011	0,0033	0,0055

Fuente. El presente estudio

Tabla 27. Tabla de Medias para la respuesta tenacidad-DEVFE

Forma	Velocidad de extrusión (mm/min)	Casos	Media	Error	Límite Inferior	Límite Superior
Cilindro	1,0	3	0,51	0,05	0,46	0,56
Cilindro	1,6	3	0,47	0,07	0,40	0,54
Cilindro	3,5	3	0,71	0,01	0,70	0,72
Rasching	1,0	3	0,68	0,10	0,58	0,78
Rasching	1,6	3	0,54	0,05	0,49	0,59
Rasching	3,5	3	0,84	0,25	0,59	1,09

Fuente. El presente estudio

Para la compresión simple y la tenacidad se obtuvo la mejor respuesta en promedio con la velocidad de extrusión más alta (3,5 mm/min), y para el caso de la atrición con la velocidad más baja hubo menores pérdidas; aunque las pérdidas indistintamente de la velocidad no superaron el 1%. La forma del conformado desde el punto de vista de las propiedades mecánicas, resultó mejor la cilíndrica para las respuestas resistencia a la compresión y atrición, y los anillos rasching para la respuesta a tenacidad. La tabla de medias para las respuestas área superficial y micro porosidad (Anexo D), muestran que se obtuvo mejores resultados con la velocidad más baja (1mm/min) y para la respuesta catalítica (Anexo D), muestra que la respuesta fue más elevada en los conformados con la mayor velocidad de extrusión (3,5 mm/min); además, el factor velocidad resultó no ser significativo según el ANOVA multifactorial (Anexo D). La influencia de la forma del extruido fue solo significativo en la respuesta área superficial (Anexo D) y la forma en anillos rasching fue la más favorable (Anexo D).

De esta manera con las condiciones de la tabla 28, se determinó con una deseabilidad global del 0,52 que el mejor conformado fue el extruido a la mayor velocidad (3,5 mm/min) y en la forma rashing.

Tabla 28. Condiciones de las respuestas experimentales en la deseabilidad global-DEVFE

Respuesta	Deseabilidad Baja ^a	Deseabilidad Alta ^b	Óptimo	Ponderación ^c	Meta
Resistencia a la compresión (N)	46,66	120,16	89,31	1	Maximizar
Atrición (adimensional)	0,0074	0,0009	0,0044	5	Minimizar
Tenacidad (J *10 ⁻³)	0,41	1,32	0,84	1	Maximizar
Área superficial (m ² /g)	86	108	95	1	Maximizar
Área de microporo (m ² /g)	47	73	60	3	Maximizar
Eliminación de fenol (%)	4,9	31,8	22,4	5	Maximizar

a: menor valor de la tabla 21, b: mayor valor de la 21 , c: impacto de la respuesta según su importancia definido en el intervalo entre 1-5.

Fuente. El presente estudio

Para la elección del tamaño del conformado en cuanto a su diámetro y longitud, el diseño experimental no fue evaluado con la forma del extruido rasching por la falta de boquillas en la extrusora.

3.2 DISEÑO EXPERIMENTAL EFECTO DEL TAMAÑO DEL EXTRUIDO (DETE)

Se determino el efecto que tiene el tamaño del conformado en las propiedades mecánicas y fisicoquímicas. Se evaluó 3 diámetros del conformado y tres relaciones longitud/diámetro para el corte del conformado. En la tabla 29 se muestra la matriz experimental para el respectivo análisis estadístico; los factores de estudio fueron

el diámetro de la sección transversal del conformado y la relación longitud diámetro, cuyas respuestas experimentales fueron: (1) Resistencia a la compresión, (2) Atrición, (3) Área superficial, (4) Área de microporo, (5) Porcentaje de eliminación de fenol y (6) Porcentaje de eliminación de TOC.

Tabla 29. Matriz experimental tamaño conformado

Factores			Respuestas					
Muestra	Diámetro (mm)	Longitud/ Diámetro (mm/mm)	Resistencia Compresión (N)	Atrición (adimensional)	SBET (m ² /g)	S _{MP} (m ² /g)	Eliminación Fenol (%)	Eliminación TOC (%)
MN1	1,5	3	20,87	0,0366	83	53	35,1	29,6
MN2	4,5	2	126,44	0,0309	90	63	34,8	27,3
MN3	3,0	1	109,60	0,0390	93	72	35,3	30,4
MN4	1,5	1	30,11	0,0380	88	43	35,2	25,0
MN5	3,0	2	102,78	0,0317	77	54	36,4	20,5
MN6	4,5	1	152,47	0,0308	98	51	36,0	23,2
MN7	3,0	3	80,63	0,0323	101	36	34,3	9,8
MN8	1,5	2	28,05	0,0390	99	54	34,1	21,5
MN9	4,5	3	118,44	0,0301	39	30	37,4	11,5

S_{BET}= Área superficial BET; S_{MP}= Área de microporo

Fuente. El presente estudio

- **Conformado-DETE:** Se realizó el conformado en la forma cilindra compacta, en la mayor velocidad de extrusión (3,5 mm/min) y con las proporciones definidas para la mezcla precursora. Para la extrusión se emplearon contratapas de 1,0 mm de espesor con el fin obtener los tamaños de los conformados a evaluar, y una vez calcinados se obtuvieron los conformados pilarizados que se muestran en la figura 32.

Figura 32. Extruidos a diferentes diámetros y longitudes

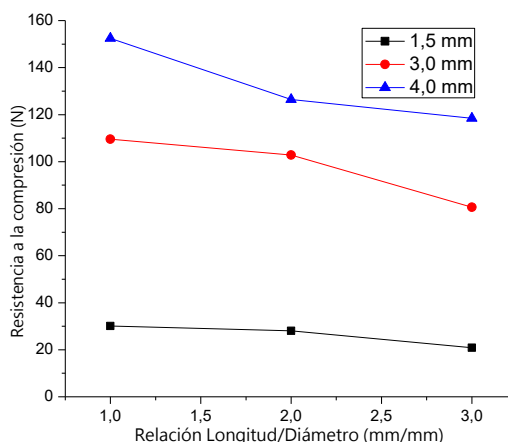


Fuente. El presente estudio

- **Propiedades Mecánicas-DETE.** En la respuesta resistencia a la compresión se obtuvo que los especímenes de 4,5 mm eran más resistentes que los especímenes de 3,0 mm y 1,5 mm, lo cual estaba directamente relacionado con la sección transversal de los especímenes. En base a los catalizadores de 3,0 mm, se obtuvo que los conformados de 4,5 mm eran en promedio 35% más resistentes y que los conformados de 1,5 mm eran en promedio 75% menos resistentes. Lo anterior muestra que los conformados de 1,5 mm fueron muy frágiles, ya que se esperaba una reducción solo del 50%, de igual manera se esperaba un aumento del 50 % para los conformados de 4,5 mm, esto sugirió previo al análisis estadístico que el mejor diámetro correspondía al de 3,0 mm, teniendo en cuenta que los extruidos de 4,5 mm posiblemente reduzcan su efectividad catalítica.

El cambio de longitud influyo en la resistencia a la compresión con variaciones más pronunciadas (figura 33) en los especímenes de 4,5 mm y 3,0 mm; estas variaciones fueron atribuidas por efectos indeseables durante el ensayo de compresión (flexión o fricción de contacto). De esta manera la mejor relación longitud/diámetro de corte de los especímenes fue de 1/1 mm/mm. La respuesta atrición para los especímenes evaluados estuvo en el rango de 0,03 y 0,04; lo que reflejo pérdidas de material comprendidas en un rango muy pequeño (3-4%), lo que permitió inferir que cualquiera de los diámetros y relaciones longitud/diámetro eran favorables.

Figura 33. Resistencia a la compresión vs longitud/diámetro de extruidos



Fuente. El presente estudio

- **Propiedades físico-químicas-DETE:** las propiedades texturales resultaron mayores con respecto al óptimo obtenido en el estudio de efecto del aglomerante (sección 2.2.2), en el que se esperaba 82 m²/g para área superficial y 57 m²/g para área de microporo, aunque el valor se redujo en un 50% para el caso de la muestra 9, la cual tenía un diámetro de 4,5 mm y una relación longitud/diámetro de 3 m/mm. La degradación de fenol supero el 30% y resulto mayor con respecto a los valores obtenidos en el estudio de la velocidad y forma del conformado.

3.2.1 Análisis estadístico-DETE:

Tipo de optimización: Superficie de Respuesta

Tipo de diseño estadístico: Factorial de 3 niveles 3^2

Tabla 30. Asignación de factores y niveles diseño experimental

Factores	Bajo	Alto	Continuo
A:Diámetro (mm)	1,5	4,5	Sí
B:Relación longitud/diámetro	1,0	3,0	Sí

Fuente. El presente estudio

A continuación se presenta con más detalle el análisis para las respuestas relacionadas con las propiedades mecánicas de los extruidos y se presenta los resultados de las restantes en el ANEXO D.

- **Resistencia a la compresión-DETE.** En la tabla 31 se presenta el análisis de varianza para la resistencia a la compresión, con un valor-P menor a 0,05 respecto a los dos factores de estudio, lo que indica que eran estadísticamente significativos. Con un modelo cuadrático se obtuvo una r-cuadrado ajustada que explica el 97,7% del comportamiento cuya ecuación de regresión con mejor ajuste es:

$$R\text{-compresión} = -57,45 + 84,10 \cdot (\text{diámetro}) - 12,04 \cdot (\text{longitud/diámetro}) - 8,12 \cdot (\text{diámetro})^2$$

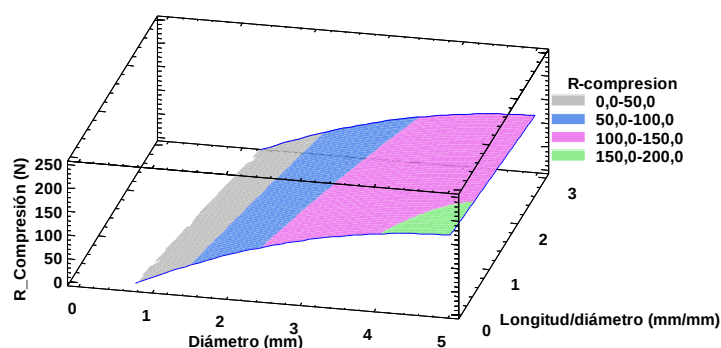
Tabla 31. ANOVA para la respuesta resistencia a la compresión-DETE

Fuente	Suma de Cuadrados	G.L	Cuadrado Medio	Valor-P
A: diámetro (mm)	1948,50	1	1948,50	0,00
B: longitud/diámetro (mm/mm)	869,77	1	869,77	0,01
AA	667,83	1	667,83	0,02
Error total	269,29	5	53,86	
Total (corr.)	18695,00	8		

Fuente. El presente estudio

La figura 34 muestra la superficie para la respuesta resistencia a la compresión, donde se obtuvo el máximo en los conformados con mayor diámetro y menor longitud; además, muestra una región donde la resistencia a la compresión tiende a cero para diámetros menores a 1 mm.

Figura 34. Superficie de respuesta resistencia a la compresión-DETE



Fuente. El presente estudio

- **Atrición-DETE.** En la tabla 32 se muestra el análisis de varianza para la respuesta atrición, con un valor-P menor a 0,05 solo en el factor Diámetro (mm).

Tabla 32. ANOVA para la respuesta atrición-DETE

Fuente	Suma de Cuadrados	G.L	Cuadrado Medio	Valor-P
A: diámetro (mm)	0,7921E-4	1	0,7921E-4	0,0040
B: longitud/diámetro (mm/mm)	0,1291E-4	1	0,1291E-4	0,1178
Error total	0,2325E-4	6	0,0387E-4	
Total (corr.)	1,1536E-4	8		

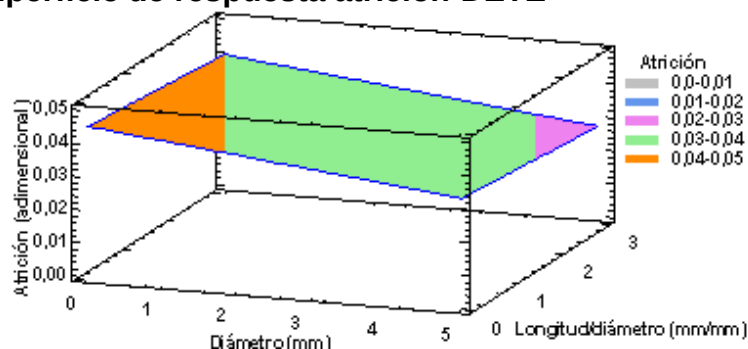
Fuente. El presente estudio

Con un modelo lineal se obtuvo una r-cuadrada ajustada que explica el 73,1% cuya ecuación de regresión con mejor ajuste fue:

$$\text{Atrición} = 0,0445 - 0,0024(\text{diámetro}) - 0,0015 * (\text{longitud/diámetro})$$

La figura 35 muestra la superficie para la respuesta atrición obteniendo el mínimo igual a 0,0292 en los extruidos de mayor diámetro y mayor longitud.

Figura 35. Superficie de respuesta atrición-DETE



Fuente. El presente estudio

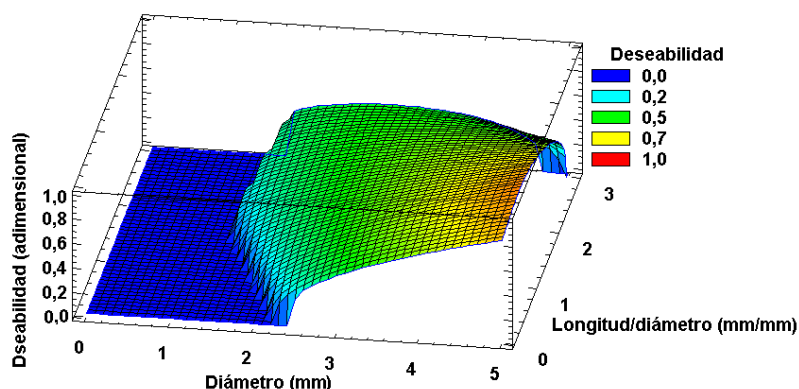
3.2.2 Óptimo global-DETE. Con base en las propiedades mecánicas (resistencia a la compresión y atrición) y todas las respuestas fisicoquímicas; cuyo óptimo se muestra en la tabla 33, se determinaron las condiciones globales optimas desde una aproximación de superficie multirespuesta (figura 36), donde se logró una deseabilidad de 0,87 obtenida mediante la ponderación diferencial de las respuestas que se muestra en la tabla 34.

Tabla 33. Óptimo respuestas fisicoquímicas-DETE

Variable	Diámetro (mm)	Longitud/diámetro (mm/mm)	Óptimo
Área Superficial (m ² /g)	4,5	1,0	101
Área de microporo (m ² /g)	4,5	1,2	62
Eliminación de fenol (%)	4,5	3,0	36,1
Eliminación TOC (%)	4,5	1,0	28,4

Factor A: Velocidad platos, Factor B: Angulo
Fuente. El presente estudio

Figura 36. Superficie de la función de deseabilidad-DETE



Fuente. El presente estudio

Tabla 34. Valores óptimos y ponderación de las variables respuestas-DETE

Respuesta	Óptimo	Ponderación
Resistencia a compresión (N)	144,49	1
Resistencia a la atrición (adimensional)	0,0321	5
Área superficial (m ² /g)	101	1
Área de microporo (m ² /g)	62	1
Eliminación de fenol (%)	35,6	3
Eliminación TOC (%)	28,4	5

Fuente. El presente estudio

Finalmente, con base en los resultados arrojados por el análisis estadístico, se determinó la combinación óptima de los factores con una deseabilidad global de 0,79. Dicha combinación comprendía las siguientes como las mejores dimensiones de los conformados en forma de extruidos: diámetro de 4,5 mm y una relación longitud/diámetro de 1,0. Estos valores llevaron a un área superficial relativamente alta del extruido, junto con elevada resistencia. Aunque el porcentaje de eliminación de fenol no es muy elevado, es importante tener en cuenta que los ensayos catalíticos se llevaron a cabo con una concentración muy baja de catalizador, todavía susceptible de mejora.

4. PREPARACIÓN DE MICROESFERAS

El equipo de producción para el conformado en microesferas, funcionaba mediante rotación de un plato con una inclinación variable el cual permitía gracias al efecto combinado de la fuerza centrífuga y gravitacional generar aglomeración de partículas húmedas de manera uniforme. La fuerza gravitacional y centrífuga del equipo, podían ser controladas mediante variaciones en el ángulo de inclinación y de la velocidad del equipo. El equipo se muestra en la figura 37 y las principales características del equipo se mencionan a continuación:

Figura 37. Granuladora de disco



Fuente. El presente estudio

-Plato de rotación: Plato de acero inoxidable con 40,0 cm de diámetro y altura de las paredes laterales de 8,0 cm, el cual gira mediante la acción de un eje acoplado a un motor reductor.

-Paletas de barrido: Distribuyen uniformemente el movimiento del material en el equipo. Existe una paleta superior que se encuentra en contacto con la parte superior del eje y del plato de rotación. Una paleta inferior se encuentra dispuesta a 45° y su borde inferior se encuentra en contacto con el centro del plano de rotación. La sección rectangular de las paletas tiene una longitud de 12,5 cm y una altura de 5,0 cm.

-Velocidad: Es controlada mediante regulador de velocidad cuyos niveles máximos y mínimo corresponden a 3 y 9 respectivamente.

-Angulo de inclinación: Variable manualmente permitiendo un ángulo de operación; mínimo de 14,36° y máximo de 30°.

4.1 DISEÑO EXPERIMENTAL EFECTO PARAMETROS PREPARACION DE MICROESFERAS (DEPM)

Se desarrolló un diseño experimental de tipo central compuesto 2^2 denominado “Efecto parámetros preparación de microesferas”. Se evaluó dos factores principales de operación del equipo, velocidad de rotación y ángulo de inclinación del plato. Las respuestas evaluadas fueron: (1) esfuerzo de tracción, (2) atrición, (3) área superficial, (4) área de micropo y (5) porcentaje eliminación de fenol. Los niveles del factor velocidad plato fueron los disponibles por el regulador de velocidad (tabla 35) y el factor ángulo fue fijado manualmente dentro del rango de operación del equipo. La matriz experimental de un solo bloque constó de 16 experimentos como se muestra en la tabla 36.

Tabla 35. Niveles de velocidad de rotación del equipo de producción de microesferas

Escala controlador (adimensional)	Escala controlador (rpm)
9	0,25
8	37,50
6	90,00
4	130,00
3	160,00

Fuente. El presente estudio

Tabla 36. Matriz de experimentos (DOE): Efecto parámetros preparación de microesferas

Factores			Respuestas				
Muestra	Velocidad platos (adimensional)	Ángulo (°)	Esfuerzo de tracción (MPa)	Atrición	S _{BET} (m ² /g)	S _{μp} (m ² /g)	Eliminación Fenol (%)
DEMic 1	9	22,2	0,01	0,5991	86	64	-
DEMic 2	4	15,9	SM*	SM	SM	SM	SM
DEMic 3	6	30,0	2,40	0,0247	83	69	6,5
DEMic 4	3	22,2	0,55	0,0342	91	59	13,8
DEMic 5	8	15,9	1,68	0,0227	99	68	9,5
DEMic 6	6	14,4	1,18	0,0223	107	56	20,8
DEMic 7	8	28,0	SM	SM	SM	SM	SM
DEMic 8	6	22,2	1,29	0,0234	92	67	13,5
DEMic 9	6	22,2	1,10	0,0219	-	-	-
DEMic 10	6	22,2	1,01	0,0218	-	-	-
DEMic 11	6	22,2	1,38	0,0210	-	-	-
DEMic 12	6	22,2	1,63	0,0264	-	-	-
DEMic 13	4	28,0	3,51	0,0187	92	46	8,3
DEMic 14	6	22,2	1,66	0,0223	-	-	-
DEMic 15	6	22,2	1,12	0,0245	-	-	-
DEMic 16	6	22,2	1,15	0,0248	-	-	-

SM: sin muestra, por el tamaño de partícula no fue posible desarrollar el ensayo.

S_{BET}= Área superficial BET; S_{μp}= Área de microporo

- **Conformado-DEPM:** Se emplearon las relaciones óptimas de catalizador/aglomerante/agua que se obtuvieron en la sección anterior, con los materiales en polvo (67% catalizador intercalado Al/Fe-INT/MC-P y 33% de aglomerante) tamizados a malla 60 y se mezclaron en seco; una vez homogenizada la mezcla, se agregó 44% de agua ($\text{cm}^3 \text{H}_2\text{O} / \text{g sólido}$). A continuación en el orden establecido y con los factores de estudio descritos en la matriz experimental (tabla 36) se procedió a realizar el conformado de la mezcla por granulación. Los tamaños que se obtuvieron en cada punto experimental fueron diferentes, de modo que se tamizaron utilizando la serie de tamices de la tabla 37 para obtener el retenido en mayor porcentaje y finalmente calcular el tamaño promedio de cada punto como se muestra en la tabla 37.

Tabla 37. Equivalencias de las series ASTM en unidades SI

ASTM	Tamaño (mm)
1/4	$\geq 6,30$
No. 4	$\geq 4,75$
No. 8	$\geq 2,36$
No. 10	$\geq 2,00$
No. 16	$\geq 1,18$
No. 20	$\geq 0,85$

Fuente. El presente estudio

Tabla 38. Tamaño de partícula obtenido en la preparación de microesferas

Muestra	Factores		Respuestas			
	Velocidad plato (adimensional)	Ángulo (°)	Diámetro menor (mm)	Diámetro mayor (mm)	Diámetro promedio (mm)	Fuerza de fractura ^a (N)
DEMic 1	9	22,2	4,75	6,30	6,00	0,80
DEMic 2	4	15,9	0,00	0,85	-	-
DEMic 3	6	30,0	2,36	4,75	3,10	40,00
DEMic 4	3	22,2	2,36	4,75	2,50	5,97
DEMic 5	8	15,9	2,36	4,75	3,20	29,92
DEMic 6	6	14,4	2,36	4,75	2,90	17,16
DEMic 7	8	28,0	-	-	18,00	-
DEMic 8	6	22,2	1,18	2,00	1,80	7,24
DEMic 9	6	22,2	1,18	2,00	1,80	6,19
DEMic 10	6	22,2	1,18	2,00	1,90	6,32
DEMic 12	6	22,2	1,18	2,00	1,90	10,22
DEMic 13	4	28,0	2,36	4,75	3,20	62,47
DEMic 14	6	22,2	1,18	2,00	1,60	7,36
DEMic 15	6	22,2	1,18	2,00	1,90	7,02
DEMic 16	6	22,2	1,18	2,00	1,80	6,48

a: Determinada según el protocolo "Resistencia a la Compresión simple"

Fuente. El presente estudio

Las microesferas obtenidas (figura 38) se secaron a 60 °C, posteriormente se calcinaron al aire a 500 °C/2 horas para obtener finalmente el catalizador pilarizado.

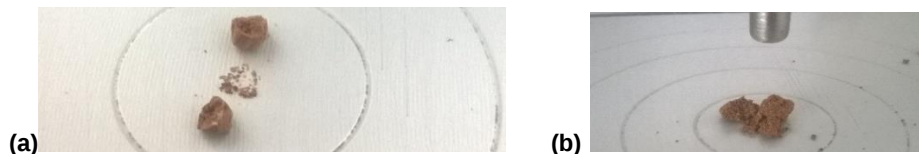
Figura 38. Micro-esferas conformadas



Fuente. El presente estudio

- **Propiedades Mecánicas-DEPM:** En los ensayos de compresión bajo los cuales se determinó el esfuerzo a tracción, algunas de las muestras ensayadas presentaron fracturas como muestra la figura 39 (a) relacionándose también a esto resistencias elevadas y muestras con desmoronamiento como muestra la figura 39 (b), con resistencias bajas como es el caso de la muestra DEMic 1.

Figura 39. Fractura en microesferas conformadas: (a) Fractura diametral, (b) Desmoronamiento



Fuente. El presente estudio

Con las velocidades altas (escala 6 y 4 tabla 35) se obtuvo los esfuerzos de tracción más altos, y con la velocidad más baja (escala 9 tabla 35) se obtuvo el esfuerzo de tracción más bajo, lo que determinó su relación directamente proporcional. Para el caso del factor ángulo (inclinación de los platos) los esfuerzos de tracción fueron más elevados en los ángulos más altos (30° y 28 °), pero se observó (tabla 37) la clara influencia que tiene cada nivel en el esfuerzo de tracción; por ejemplo, para el caso de la velocidad más alta (escala 3 tabla 35) no se obtuvo la respuesta más alta (esfuerzo de tracción) ya que el espécimen no fue conformado con la mayor inclinación de los platos o nivel del factor ángulo. La atrición también estuvo relacionada con el tipo de fractura, obteniendo mayor porcentaje de finos o índice de atrición en aquellas muestras en las que se obtuvo fracturas por desmoronamiento. Se logró solo para el caso de la muestra DEMic 1 un índice de atrición elevado de 0,5991 y para las demás muestras el índice de atrición no superó el 0,0400, lo que indicó una menor influencia de los factores en la respuesta atrición.

- **Propiedades físico-químicas-DEPM:** Debido al alto grado de atrición obtenido, que lo llevaría a comportarse como un catalizador en polvo se descartó la muestra DEMic 1; también se decidió descartar el análisis de las muestras DEMic 2 y DEMic 7 ya que la muestra DEMic 2 tenía un tamaño de partícula menor a 250 μm y DEMic 7 tenía un tamaño demasiado elevado (18 mm).

4.1.1 Análisis estadístico-DEPM. Se determinó la relación entre la Velocidad plato y ángulo, con las respuestas evaluadas (esfuerzo a tracción, resistencia a la atrición, área superficial, área de microporo y porcentaje de eliminación de fenol) y se encontraron los valores óptimos para estos factores experimentales.

Tipo de optimización: Superficie de Respuesta

Tipo de diseño estadístico: Central compuesto 2^2 +estrella

Características del diseño: Rotable y ortogonal

Tabla 39. Asignación de factores y niveles-DEPM

Factores	Bajo	Alto	Continuo
A:Velocidad plato (adimensional)	3	9	Sí
B:Ángulo (°)	14,4	30	Sí

Fuente. El presente estudio

A continuación se presenta con más detalle el análisis detallado de los parámetros de resistencia mecánica; el análisis con base en los demás parámetros de respuesta se presenta en el Anexo F.

- **Esfuerzo de tracción-DEPM.** En la tabla 40 se presenta el análisis de varianza para la respuesta Esfuerzo de tracción, con un valor-P menor a 0,05 en el factor de estudio A: "Velocidad plato", su grado cuadrático (AA), la interacción entre los factores de estudio (AB) y el grado cuadrático del factor B: Ángulo, lo que indico que eran estadísticamente significativos para la respuesta.

Tabla 40. ANOVA para la respuesta esfuerzo de tracción-DEPM

Fuente	Suma de Cuadrados	G.L	Cuadrado Medio	Valor P
A:Velocidad plato (adimensional)	3,14	1	3,14	0,00
B:ángulo (°)	0,29	1	0,29	0,07
AA	1,64	1	1,64	0,00
AB	2,77	1	2,77	0,00
BB	0,39	1	0,39	0,04
Error total	0,54	8	0,07	
Total (corr.)	8,75	13		

Fuente. El presente estudio

Con un modelo cuadrático se obtuvo una r-cuadrada ajustada que explico el 90 % de los efectos, cuya ecuación de regresión es:

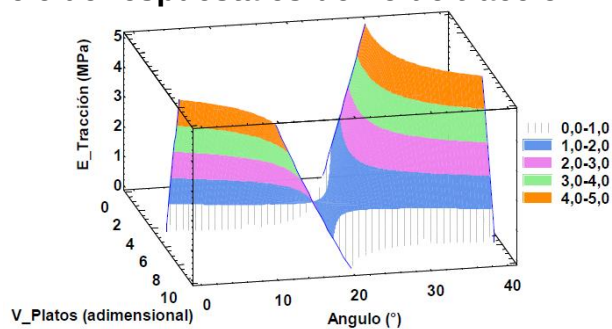
Esfuerzo de tracción=

$$-16,30+3,91*(A) +0,47*(B) - 0,11*(A)^2 -0,121*(A)*(B) + 0,01*(B)^2$$

Con A: Velocidad plato y B: Ángulo.

La figura 40 muestra la superficie de respuesta de los efectos de los factores (velocidad platos y ángulo), donde se obtuvo en una escala de velocidad de 3 (159 rpm) en la velocidad de los platos y 30° en el ángulo, el mejor comportamiento con un esfuerzo de tracción de 4,74 MPa.

Figura 40. Superficie de respuesta esfuerzo de tracción-DEPM



Fuente. El presente estudio

- **Atrición-DEPM.** En la tabla 41 se muestra el análisis de varianza para la respuesta atrición, con un valor-P menor a 0,05 en los dos factores (velocidad plato y ángulo), lo que indico que el efecto de la velocidad del plato y del ángulo de inclinación era significativo sobre la respuesta.

Tabla 41. ANOVA para la respuesta atrición-DEPM

Fuente	Suma de Cuadrados	G.L	Cuadrado Medio	Valor P
A:Velocidad platos (adimensional)	0,080	1	0,080	0,000
B:ángulo (°)	0,021	1	0,021	0,039
AA	0,145	1	0,145	0,000
AB	0,029	1	0,029	0,019
Error total	0,032	9	0,004	
Total (corr.)	0,308	13		

Fuente. El presente estudio

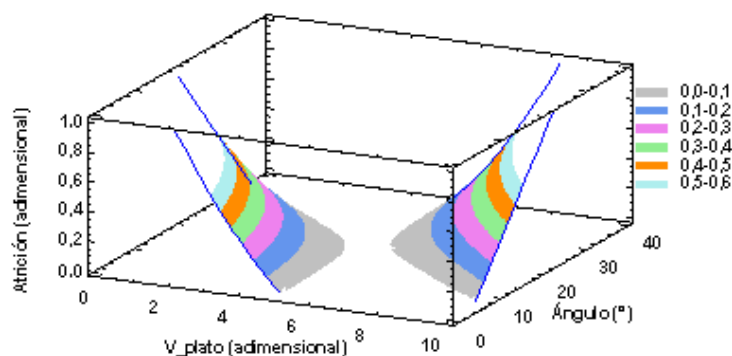
Un modelo cuadrático con una r-cuadrado ajustada que explico el 85,1 % de los datos, cuya ecuación es:

$$\text{Atrición} = 2,0400 - 0,5650*(A) - 0,0580*(B) + 0,0327*(A)^2 + 0,0111*(A)*(B)$$

Con A: Velocidad plato y B: Angulo.

La figura 41 muestra la superficie de respuesta, donde se aprecia la región en el que la respuesta alcanzo el óptimo valor. La combinación de factores correspondió a una escala de 4,7 en la velocidad del plato y 15,12° en el ángulo de inclinación.

Figura 41. Superficie de respuesta para atrición-DEPM



Fuente. El presente estudio

4.1.2 Óptimo global-DEPM. Se tuvieron en cuenta las propiedades mecánicas y las propiedades fisicoquímicas cuyo óptimo se muestra en la tabla 42.

Tabla 42. Óptimo respuestas fisicoquímicas-DEPM

Respuesta	Factor Velocidad plato (adimensional)	Factor Ángulo (°)	Óptimo
Área Superficial (m ² /g)	3	14,40	107
Área de microporo (m ² /g)	9	30,00	70
Eliminación fenol (%)	3	14,40	21,6

Fuente. El presente estudio

Se realizó la optimización global en la preparación de microesferas del catalizador Al/Fe – PLIC combinando las respuestas en una sola función (deseabilidad figura 43) con el fin de maximizarla, con valores de ponderación indicados en la tabla 43 para cada respuesta.

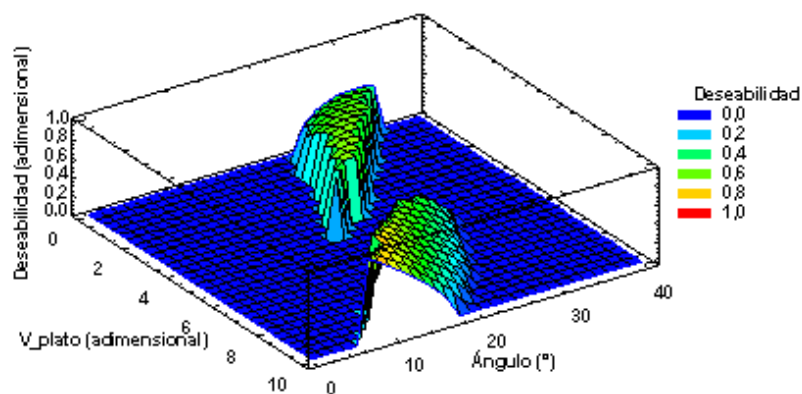
Tabla 43. Valores óptimos y ponderación de las variables respuesta –DEPM

Respuesta	Óptimo	Ponderación
Esfuerzo de tracción (MPa)	2,07	1
Resistencia a la atrición (%)	0,0187	5
Área superficial (m ² /g)	104	1
Área de microporo (m ² /g)	64	1
Eliminación fenol (%)	15	5

Fuente. El presente estudio

Finalmente se determinó la combinación óptima de los factores con una deseabilidad global de 0,77. Dicha combinación llevó a una velocidad de platos a una escala de 7,6 (50,88 rpm) y un ángulo de 14,4°.

Figura 42. Superficie de la función de deseabilidad –DEPM



Fuente. El presente estudio

5. CONCLUSIONES

La trabajabilidad de la mezcla precursora dependió de la naturaleza del aglomerante utilizado, el cual modificó en mayor grado el límite líquido del catalizador, ampliando el rango plástico y disminuyó la sensibilidad a cambios de estado por pérdidas de agua durante el conformado.

El mejor aglomerante utilizado (BV) presentó una mayor fracción de esméctica y caolinita, y menor cantidad de illita, proporcionando las mejores propiedades mecánicas, estabilidad en el agua frente a la atrición y afectando en menor grado las propiedades fisicoquímicas del catalizador Al/Fe-PILC.

La disminución en las propiedades texturales del catalizador Al/Fe-PILC (S_{BET} y S_{up}) al pasar del polvo al conformado óptimo (4,5 mm de longitud y diámetro) fue del 31% con respecto al área superficial BET y del 46% respecto a área de microporo.

La humedad afectó en menor grado las propiedades mecánicas de los extruidos, siempre y cuando estas estaban en el intervalo plástico de la mezcla precursora.

La velocidad mínima de conformado por extrusión estuvo determinada por la capacidad de la mezcla precursora en retener la humedad durante la extrusión; además, extruir con la mayor velocidad mejoró las propiedades mecánicas de los conformados.

En comparación con los extruidos de 3,0 mm de diámetro y 6,0 mm de longitud, la resistencia a la compresión se redujo alrededor de un 73% en los extruidos de 1,5 mm de diámetro y 3,0 mm de longitud, pero se incrementó un 23% en los de 4,5 mm de diámetro y 9,0 mm de longitud, respectivamente.

El análisis estadístico multirespuesta demostró que el conformado que brinda la mejor combinación de resistencia mecánica, propiedades físico-químicas y respuesta catalítica del catalizador Al/Fe-PILC en la degradación PCFH de fenol en reactor slurry fue: extrusión de cilindros rasching de 3,18 mm (1/8") de diámetro exterior y espesor de pared igual a 1,09 mm, conformados a una velocidad de 3,5 mm/min.

Las mejores dimensiones del conformado como cilindro compacto fueron: 4,5 mm de diámetro y 4,5 mm de longitud (relación longitud/diámetro igual a 1) llevando a 144,49 N en resistencia a la compresión, 0,0321 en índice de atrición, 101 en área superficial (S_{BET}), 62 en área de microporo) (S_{up}), 35,6% en eliminación de fenol y 28,4% en eliminación de TOC.

El mejor conformado del catalizador Al/Fe-PILC como microesferas (de utilidad en reactor de lecho fluidizado) se logró bajo las siguientes condiciones: 7,6 (50,88 rpm) en velocidad del plato y 14,40° ángulo de inclinación, llevando a 104 m²/g de área superficial, 64 m²/g en área de microporo y 15% en eliminación de fenol.

6. RECOMENDACIONES

En la extrusión una vez mezclados las fases sólidas y líquida se debe esperar 30 min antes de extruir, con el fin de disminuir las pérdidas de agua ocasionadas durante la extrusión; además, si en el proceso de corte de los especímenes ocurre un desmoronamiento en los bordes, el periodo de hidratación debe extenderse.

En la extrusión cuando se requiera parar el proceso de conformado es conveniente regresar el pistón a su posición inicial con el fin de no compactar la mezcla en el interior del dispositivo.

Resulta muy conveniente que la boquilla de salida en la extrusión tenga el mayor espesor posible con el fin de eliminar o disminuir el efecto de desgarramiento en los conformados.

Para los conformados es conveniente aplicar intervalos de secado y eliminar gradualmente el agua antes de calcinarlos con el fin de no generar grietas por contracciones.

Cuando se disponga de la boquilla que permita extruir el catalizador Al/Fe-PILC en la forma rasching en diferentes diámetros, es muy importante correr el diseño experimental tamaño del extruido para esta forma, ya que fue la mejor en comparación con el cilindro compacto.

Teniendo en cuenta las bajas concentraciones de catalizador en las que se evaluaron las respuestas catalíticas es muy importante que estén en lo posible fueran reevaluadas en un reactor lecho fijo.

BIBLIOGRAFIA

ALMEIDA, Sergio. Peletización de diferentes mezclas de almidones y sus derivados. Caracterización mediante técnicas de análisis de imagen. Santiago de Compostela, 2004, 224 p. Universidad de Santiago de Compostela. Facultad de Farmacia. Departamento de Farmacia y Tecnología Farmacéutica

AVGUSTINIK, A. Cerámica. 2da Edición. Versión española por Diorki, Barcelona: Reverté: 1983. 727 p.

CHAN, Chee-Ming. Effect of natural fibres inclusion in clay bricks: Physico-mechanical properties. En: International Journal of Civil and Environmental Engineering. 2011, vol.5, No 1, p. 51-57.

DAS, Braja. M. Principios de ingeniería de cimentaciones. México: International Thomson Editores. 1999. 862 p.

DEL VISO, J. R., CARMONA, J., RUIZ, G. Influencia de la forma y del tamaño de la probeta en la resistencia a la compresión de Hormigones de alta resistencia. En: Anales de la Mecánica de Fractura. 2007, vol.2, p. 527-532.

DEXTER, A., KROESBERGEN, B. Methodology for determination of tensile strength of soil aggregates. En: Journal of Agricultural Engineering Research. 1985, vol.31, p.139-147.

ERTL, G., KNÖZINGER, H., WEITKAMP, J. Handbook of Heterogeneous Catalysis. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft.1997, vol.1, p. 1309-1338.

GALEANO, Luis. A., GIL, Antonio., VICENTE, Miguel.A. Effect of the atomic active metal ratio in Al/Fe-, Al/Cu- and Al/(Fe-Cu)-intercalating solutions on the physicochemical properties and catalytic activity of pillared clays in the CWPO of methyl orange. En: Applied Catalysis B: Environmental. 2010, vol.100, p. 271-281.

GARCIA TRIÑANES, Pablo. D. Avances en aglomeración y compactación de partículas. Santiago de Compostela, 2010. 338 p. Universidad de Santiago de Compostela. Departamento de Ingeniería Química.

GARCÍA ESPINAR, Carlos. Estudio de las variables de un proceso de hidrogenación catalítica de aceite de girasol en solvente supercrítico: Utilización de dos solventes: DME, propano y dos catalizadores de paladio soportados en: carbón activo y alúmina. Barcelona, 2004.133 p. Escola Universitària d'Enginyeria Tècnica Industrial de Barcelona. Departamento de Química.

GIL, A. Materiales porosos basados en arcillas pilareadas: Control de su estructura para aplicaciones medioambientales y energéticas. En: Avances en Ingeniería y ciencia, 2012, vol.3, No 1, p. 137-148.

GÓMEZ, Jairo., SÁNCHEZ, Jaime., OCAMPO, Aquiles., RESTREPO, José. Aplicación de redes neuronales en la clasificación de arcillas. En: Revista EIA, 2012, No. 17, p. 183-191.

HADAS, A., LENNARD, G. Dependence of tensile strength of soil aggregates on soil. En: Journal of Soil Science, 1988, vol. 39, No 4, 577-586.

JONES, David. R., ASHBY F, Michael. Materiales para ingeniería 2: Introducción a la microestructura, el procesamiento y el diseño. Barcelona: Reverté. 2009. 490p.

JUÁREZ BADILLO, Eulalio., RICO RODRIGUEZ, Alfonso. Mecánica de suelos. México: Limusa. 2005. 651 p.

MEJÍA MIRANDA, Carlos., LAVERDE, Dionisio., AVELLA, Veronica., PEÑA BALLESTEROS, Darío. Adsorción de iones Ni (II) sobre una arcilla bentonítica peletizada. En: Revista ION, 2015, vol. 28, No 2, p. 61-68.

MORENO G, Sonia., GALEANO, Luis. A. Modificación de arcillas Colombianas con pilares mixtos Al-Fe, y su evaluación en la oxidación catalítica de fenol en solución acuosa diluida. En: Revista Colombiana de Química, 2002, vol.31, p.57-69.

MUÑOZ, Helir. J., BLANCO, Carolina., GIL, Antonio., VICENTE, Miguel. Á., GALEANO, Luis. A. Preparation of Al/Fe-Pillared Clays: Effect of the Starting Mineral. Materials, open Access, 2017, vol.10 (12).

OBERTO, Tania. Síntesis, caracterización y actividad catalítica de arcillas pilareadas e intercambiadas con Al^{3+} , Cr^{3+} y Fe^{3+} . Maracaibo, 2004, 77p. Trabajo de grado magíster scientiarum en ingeniería química. Universidad del Zulia. Facultad de ingeniería. Programa en ingeniería química.

PÉREZ, Ricardo., TORRES, Agustín., VIRGINIA CANDAL, María. Efecto de las variables del proceso de extrusión sobre la relación estructura–propiedades de películas tubulares de PEBD. En: Revista Iberoamericana de Polímeros, 2013, vol. 14, No 5, p. 257-274.

PUSAPAZ VILLOTA, K. N. Estudio del conformado de catalizadores tipo Al/Fe-PILC: Propiedades mecánicas, fisicoquímicas y catalíticas. 2016: Grupo de Investigación en materiales funcionales y Catálisis. Universidad de Nariño.

RODRIGUEZ, Manuel. J., RODRIGUEZ, Germán., SERODES, Jean., SADIQ, Rehan. Subproductos de la desinfección del agua potable: formación, aspectos sanitarios y reglamentación. En: Interciencia, 2007, vol. 32, No 11, p. 749-756.

SANABRIA, Nancy., MOLINA, Rafael., MORENO, Sonia. Extruidos de Al/Fe en la oxidación catalítica del fenol. En: Revista Colombiana de Química, 2010, vol. 39, No 1, p. 73-84.

SANTOS, José. D., MALAGÓN, Pedro. Y., CÓRDOBA, Elcy. M. Caracterización de arcilla y preparación de pastas cerámicas para la fabricación de tejas y ladrillos en la región de Barrichara, Santander. En: Revista Épsilon, 2013, vol. 78, No 167, p. 101-119.

SENTHI, V., LAVANYA, Kammili., & RATHI, Varun. Pelletization Technology: A quick review. En: international journal of pharmacy and pharmaceutical sciences, 2011, vol.2, No 6, p. 1337-1355.

SMITH, J. Ingeniería de la cinética química. 6ta ed. New York: McGraw Hill. 1991.775 p.

VELILLA, Wilmer. Diseño y validación de un modelo de extrusora de arcilla. Barranquilla, 2008, 113 p. Tesis de Maestría en ingeniería mecánica. Universidad del Norte.

ANEXOS

ANEXO A. ACTIVIDADES PRELIMINARES COMPLEMENTARIAS

Se presentan a continuación las actividades previamente realizadas en el grupo de investigación GIMFC de la universidad de Nariño por el componente químico, que influyeron y aportaron parámetros de partida a la presente investigación.

A.1 SELECCIÓN ARCILLA BASE DEL CATALIZADOR

Para pilarizar con el sistema mixto Al/Fe y la formación del catalizador de estudiado, el Componente Químico del proyecto Agua Potable Nariño – SGR (GIMFC) realizó un análisis de diferentes arcillas con el propósito de establecer el material que reuniera las mejores características fisicoquímicas, como: capacidad de intercambio catiónico (CIC), espacio basal d_{001} elevado, propiedades texturales en cuanto al área superficial específica (S_{BET}), volumen de microporo ($V_{\mu p}$), volumen total de poros (V_{pt}) área superficial externa (S_{ext}) y superficie de microporos ($S_{\mu poro}$). Además de tuvo en cuenta la interacción con compuestos orgánicos y desempeño catalítico en la reacción PCFH (Peroxidación Catalítica en Fase Húmeda) de sus Al/Fe - PILCs. También se evaluó la presencia de fases expandibles (esmectitas, tabla 1), como requisito para llevar a cabo la modificación por intercalación-pilarización²². El material de partida se seleccionó entre cuatro arcillas naturales, una de ellas proveniente de la región del Valle del Cauca denotada como BV y las demás suministradas por la empresa PAC minerales y denotadas como C1 (arcilla clase 1), C2 (arcilla clase 2) y C3 (arcilla clase 3). Las características evaluadas antes y después de su modificación en medio concentrado, concluyeron que el material más promisorio como material de partida para llevar cabo la intercalación-pilarización a escala era el mineral C2.

A.2 CATALIZADOR Al/Fe - PILC

El catalizador para la aplicación de la tecnología PCFH fue preparado por el Componente Químico del proyecto Agua Potable Nariño – SGR (GIMFC) de la universidad de Nariño. Se llevó a cabo a una escala de 1, 3 kg tipo Al/Fe-PILC a partir de precursores en medio concentrado, codificado como Al/Fe-INT/MC-P. Las propiedades texturales del catalizador ya pilarizado, denominado Al/Fe-PILC/MC-P se presentan en la tabla 4, las cuales se tuvieron presentes en el proceso de conformado

²² MORENO G, Sonia., GALEANO, Luis. A. Modificación de arcilla colombianas con pilares mixtos al-fe, y su evaluación en la oxidación catalítica de fenol en solución acuosa diluida. En: Revista Colombiana de Química, 2002, vol.31, p. 57-69.

.Tabla A1 Caracterización química, estructural y textural arcilla pilarizada en medio concentrado (polvo) a escala 1,3 kg

MUESTRA	Al₂O₃ %	Fe₂O₃ %	d₀₀₁ (nm)	S_{BET} (m²/g)	S_{μp} (m²/g)
Al/Fe-PILC/MC-P	25,42	12,31	1,71	146	115

S_{BET}= Área superficial BET; S_{μp}= Área de microporo

Fuente. El presente estudio

A.3 CALCINACIÓN

El catalizador Al/Fe una vez intercalado (Al/Fe-INT/MC-P) a 60 °C fue calcinado a una temperatura de 400 °C /2h al aire para obtener el catalizador pilarizado (Al/Fe-PILC/MC-P). Para preparar los conformados se mezcló el catalizador en su forma intercalada (antes de la calcinación) con el aglomerante, en la que una vez extruido o granulado se llevó a sequedad a 60 °C y finalmente se calcino a 500 °C /2h al aire.

ANEXO B. ENSAYO CATALITICO DE LOS MATERIALES CONFORMADOS EN LA DEGRADACION PCFH DE FENOL.

En un reactor semi-bach de 1,5 L se agregó la solución de fenol (26 mg/L, equivalente a 20 mg/L de carbono orgánico total COT, Sigma Aldrich, 99,0-100,5%), a temperatura ambiente de $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ (controlada con un baño térmico en un termostato) y presión atmosférica de la ciudad de Pasto (564 mmHg), la dosis de catalizador empleada [Al/Fe-PILC] fue de $= 0,05\text{ g/L}$, y una dosis de 80 mL de $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3,89\text{ mmol/L}$ (Panreac, 50%), dosis equivalente a 100 % del estequiométrico teórico para oxidación completa, burbujeo de aire (aprox. 2 L/h), agitación mecánica constante (300 rpm) y control de pH de 3,7, para lo cual se emplearon soluciones de ácido clorhídrico 0,1 M (Panreac, 37%) e hidróxido de sodio 0,1 M (Panreac, 99%) para ajustar el pH inicial y controlar durante toda la reacción a un valor de 3,7.

El tiempo de reacción del ensayo fue de 1 hora. El volumen inicial de solución de fenol fue de 1,020 L. Los 20 mL adicionales a 1 L se agregan para la toma de muestra del punto cero de la reacción. Esta muestra (punto cero de la reacción) se extrae a los 15 minutos de estabilización entre el catalizador y la solución sin adicionar peróxido de hidrógeno. A continuación, se procedió a dar inicio a la adición del H_2O_2 ; a partir de ese momento se tomaron muestras de 20 mL a razón de, 30, 45 y 60 y 75 minutos, las cuales fueron microfiltradas (Filtros Millipore $0,45\text{ }\mu\text{m}$) con el fin de retirar el catalizador. De cada muestra se reservó 1,0 mL para determinación de la concentración de peróxido remanente y al resto de la muestra se le adicionaron 100 μL de una solución de NaHSO_3 1,92 mol/L para desactivar el exceso de H_2O_2 libre y se conservó a $4,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ para la realización de los siguientes análisis:

Análisis colorimétrico de fenol: Para el seguimiento a la concentración de fenol se empleó el método colorimétrico de la 4- aminoantipirina. Se midió 1,0 mL de la muestra y se aforó a 10 mL con agua desmineralizada de calidad ISO tipo I (mili Q o equivalente), se agregaron 0,5 mL de buffer (disolución tampón de pH 9,5, preparada a partir de 34 g de cloruro de amonio Panreac puro, 0,2 g de tartrato de sodio y potasio mallinckrodt puro y 15 mL de hidróxido de amonio Sigma Aldrich 28-30% / aforado a 1 L con agua tipo I), 0,1 mL de disolución de 4- aminoantipirina 2% (p/v) (Panreac, 98 %) y 0,2 mL de disolución de ferricianuro de potasio 2 % (p/v) (Panreac, puro). Se agitó la muestra y se dejó 5 minutos en reposo hasta desarrollo del color y posteriormente se procedió a medir la absorbancia UV-Vis a 510 nm en un espectrofotómetro Shimadzu 2600.

Análisis de carbono orgánico Total (COT): Las muestras líquidas ($\approx 15\text{ mL}$) se introdujeron en viales dentro del automuestreador de un equipo Shimadzu TOC-L CPH Analyzer basado en el principio de oxidación por combustión catalítica a $680\text{ }^{\circ}\text{C}$ y detección por infrarrojo no dispersivo NDIR.

ANEXO C. RESULTADOS PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DEL DISEÑO EXPERIMENTAL EFECTO NATURALEZA DEL AGLOMERANTE (DENA).

- **Área Superficial (S_{BET})**

La tabla C1 se muestra el análisis de varianza para la respuesta área superficial, con un valor-P mayor a 0,05 en los dos factores estudiados, indicando que no fueron estadísticamente significativos.

Tabla C1. ANOVA para la respuesta Área superficial-DENA

Fuente	Suma de Cuadrados	G.L	Cuadrado Medio	Valor-P
Factor (CAT/AGL)	207,00	1	207,00	0,17
Factor (LIQ/SOL)	48,57	1	48,57	0,48
Error total	611,02	7	87,29	
Total (corr.)	1094,45	9		

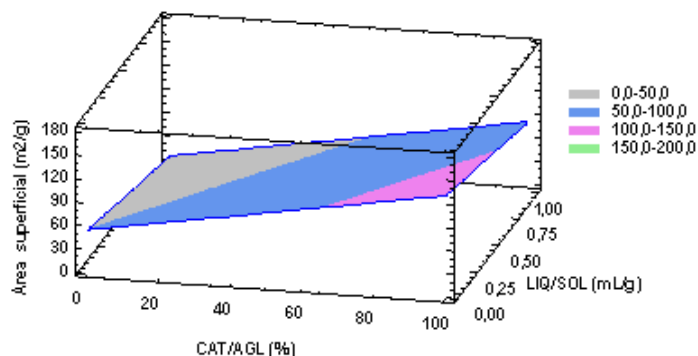
Fuente. El presente estudio

Con el modelo lineal para esta respuesta se obtuvo una r-cuadrada ajustada que explica el 28,2 % de la respuesta. La ecuación de regresión es:

$$\text{Área superficial } (S_{BET}) = 50,00 + (\text{CAT/AGL}) - 43 * (\text{LIQ/SOL})$$

La figura C1 muestra la superficie para la respuesta área superficial, con un valor óptimo de 119 m²/g con el mayor nivel para el factor (CAT/AGL) (100) y el nivel más bajo para el factor (LIQ/SOL) (0,17).

Figura C1. Superficie de respuesta para Área superficial-DENA



Fuente. El presente estudio

- **Área de microporo (S_{μ})**

La tabla C2 se muestra el análisis de varianza para la respuesta área de microporo, con un valor-P mayor a 0,05 en los dos factores estudiados, indicando que no fueron estadísticamente significativos.

Tabla C2. Análisis de Varianza para la respuesta Área de microporo-DENA

Fuente	Suma de Cuadrados	G.L	Cuadrado Medio	Valor-P
Factor (CAT/AGL)	139,52	1	139,52	0,17
Factor (LIQ/SOL)	0,14	1	0,14	0,96
Error total	423,51	7	60,50	
Total (corr.)	618,35	9		

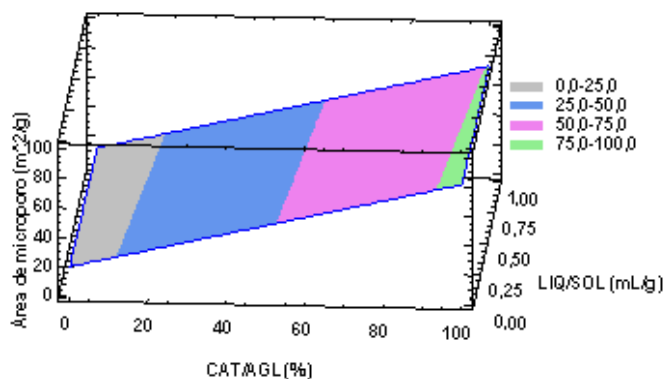
Fuente. El presente estudio

Con el modelo lineal para esta respuesta se obtuvo una r-cuadrada ajustada que explica el 11,9 % de la respuesta. La ecuación de regresión es:

$$\text{Área de microporo (S}_{\mu}) = 16,20 + (\text{CAT/AGL}) - 2* (\text{LIQ/SOL})$$

La figura C2 muestra la superficie para la respuesta área de microporo, con un valor óptimo de 79 m²/g con el mayor nivel para el factor (CAT/AGL) (100) y el nivel más bajo para el factor (LIQ/SOL) (0,17).

Figura C2. Superficie de respuesta para Área de microporo-DENA



Fuente. El presente estudio

- **Eliminación Fenol**

La tabla C3 se muestra el análisis de varianza para la respuesta eliminación fenol, con un valor-P mayor a 0,05 en los dos factores estudiados, indicando que no fueron estadísticamente significativos.

Tabla C3. Análisis de Varianza para Eliminación fenol-DENA

Fuente	Suma de Cuadrados	G.L	Cuadrado Medio	Valor-P
Factor (CAT/AGL)	7,35	1	7,35	0,32
Factor (LIQ/SOL)	33,93	1	33,93	0,06
Error total	44,88	7	6,41	
Total (corr.)	78,9	9		

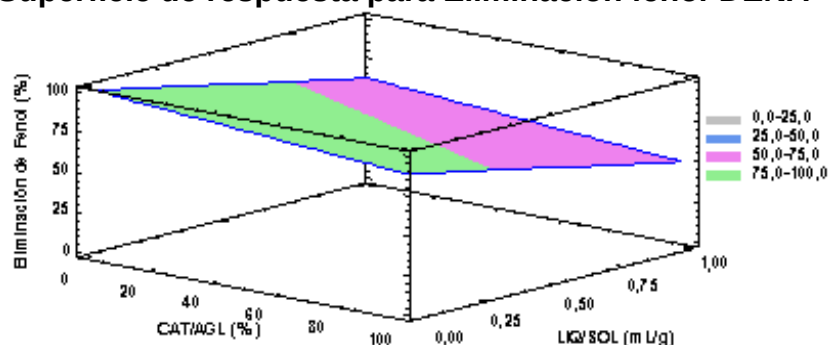
Fuente. El presente estudio

Con el modelo lineal para esta respuesta se obtuvo una r-cuadrada ajustada que explica el 26,9 % de la respuesta. La ecuación de regresión es:

$$\text{Eliminación fenol} = 100,7 - 0,14 * (\text{CAT/AGL}) - 35,69 * (\text{LIQ/SOL})$$

La figura C3 muestra la superficie para la respuesta eliminación fenol, con un valor óptimo de 86,0 % con el menor nivel para el factor (CAT/AGL) (60) y el nivel más bajo para el factor (LIQ/SOL) (0,17).

Figura C3. Superficie de respuesta para Eliminación fenol-DENA



Fuente. El presente estudio

• Eliminación TOC

La tabla C4 se muestra el análisis de varianza para la respuesta eliminación TOC, con un valor-P mayor a 0,05 en los dos factores estudiados, indicando que no fueron estadísticamente significativos.

Tabla C4. Análisis de Varianza para Eliminación TOC-DENA

Fuente	Suma de Cuadrados	G.L	Cuadrado Medio	Valor-P
Factor (CAT/AGL)	0,35	1	0,35	0,84
Factor (LIQ/SOL)	0,44	1	0,44	0,82
Error total	57,88	7	8,27	
Total (corr.)	58,40	9		

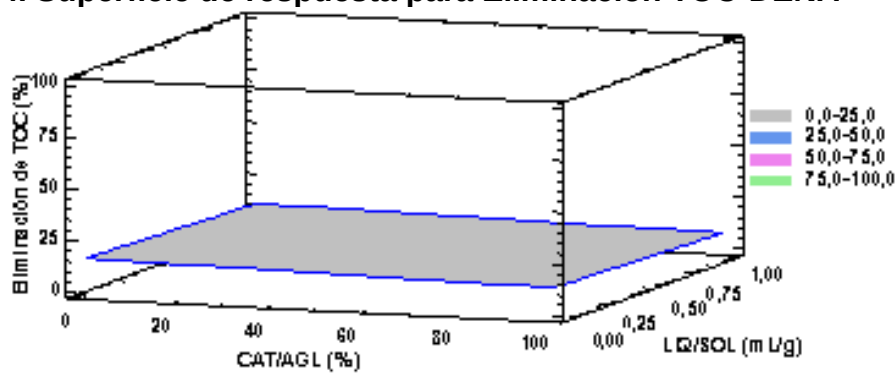
Fuente. El presente estudio

Con el modelo lineal para esta respuesta se obtuvo una r-cuadrada ajustada que explica 0,0 % de la respuesta, y una r-cuadrada que explica el 0,9 %. La ecuación de regresión es:

$$\text{Eliminación TOC} = 15,7 - 0,03 * (\text{CAT/AGL}) - 4,0625 * (\text{LIQ/SOL})$$

La figura C4 muestra la superficie para la respuesta eliminación de TOC, con un valor óptimo de 13,1 % con el menor nivel para el factor (CAT/AGL) (60 %) y el nivel más bajo para el factor (LIQ/SOL) (0,17).

Figura C4. Superficie de respuesta para Eliminación TOC-DENA



Fuente. El presente estudio

ANEXO D. RESULTADOS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS ANOVA Y MEDIAS DEL DISEÑO EXPERIMENTAL EFECTO VELOCIDAD DE EXTRUSIÓN Y FORMA DE EXTRUIDOS (DEVFE).

Tabla D1. ANOVA multifactorial para la respuesta Área Superficial -DEVFE

Fuente	Suma de Cuadrados	G.L	Cuadrado Medio	Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES				
A:Velocidad de extrusión (mm/min)	52,11	2	26,06	0,49
B:Forma	0,22	1	0,22	0,94
INTERACCIONES				
AB	340,78	2	170,39	0,03
RESIDUOS	406,00	12	33,83	
TOTAL (CORREGIDO)	799,11	17		

Fuente. El presente estudio

Tabla D2. ANOVA multifactorial para la respuesta Área de microporo -DEVFE

Fuente	Suma de Cuadrados	G.L	Cuadrado Medio	Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES				
A:Velocidad de extrusión (mm/min)	75,00	2	37,50	0,59
B:Forma	24,50	1	24,50	0,56
INTERACCIONES				
AB	21,00	2	10,50	0,86
RESIDUOS	814,00	12	67,83	
TOTAL (CORREGIDO)	934,50	17		

Fuente. El presente estudio

Tabla D3. ANOVA multifactorial para la respuesta Eliminación fenol -DEVFE

Fuente	Suma de Cuadrados	G.L	Cuadrado Medio	Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES				
A:Velocidad de extrusión (mm/min)	72,66	2	36,33	0,48
B:Bloque	88,80	1	88,80	0,20
INTERACCIONES				
AB	192,56	2	96,28	0,17
RESIDUOS	565,28	12	47,11	
TOTAL (CORREGIDO)	919,31	17		

Fuente. El presente estudio

Para las propiedades fisicoquímicas de estudio se presentó solo un valor-P menor a 0,05, en la respuesta área superficial indicando que las variaciones en la velocidad de extrusión y forma del conformado afectan la respuesta de estudiada.

Tabla D4. Tabla de Medias para la respuesta área Superficial -DEVFE

Forma	Velocidad de extrusión (mm/min)	Casos	Media	Error	Límite Inferior	Límite Superior
Cilindro	1	3	103	2	101	105
Cilindro	1,6	3	92	2	90	94
Cilindro	3,5	3	93	6	86	99
Rasching	1	3	92	1	91	93
Rasching	1,6	3	102	4	98	106
Rasching	3,5	3	95	2	93	97

Fuente. El presente estudio

Tabla D5. Tabla de Medias para la respuesta área de microporo -DEVFE

Forma	Velocidad de extrusión (mm/min)	Casos	Media	Error	Límite Inferior	Límite Superior
Cilindro	1	3	54,3	0,7	53,7	55,0
Cilindro	1,6	3	61,3	3,9	57,4	65,3
Cilindro	3,5	3	59,3	7,5	51,8	66,9
Rasching	1	3	59,7	5,2	54,5	64,9
Rasching	1,6	3	62,7	3,3	59,3	66,0
Rasching	3,5	3	59,7	5,0	54,7	64,6

Fuente. El presente estudio

Tabla D6. Tabla de Medias para la respuesta eliminación fenol -DEVFE

Forma	Velocidad de extrusión (mm/min)	Casos	Media	Error	Límite Inferior	Límite Superior
Cilindro	1	3	12,4	1,3	11,1	13,7
Cilindro	1,6	3	10,5	5,0	5,5	15,5
Cilindro	3,5	3	9,2	1,2	8,0	10,4
Rasching	1	3	10,0	2,2	7,8	12,2
Rasching	1,6	3	13,1	3,8	9,3	16,9
Rasching	3,5	3	22,4	6,9	15,5	29,3

Fuente. El presente estudio

ANEXO E. RESULTADOS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DISEÑO EXPERIMENTAL EFECTO DEL TAMAÑO DEL EXTRUIDO (DETE).

- **Área Superficial (S_{BET})**

La tabla E1 se muestra el análisis de varianza para la respuesta área superficial, con un valor-P mayor a 0,05 en los dos factores estudiados, indicando que no fueron estadísticamente significativos.

Tabla E1. ANOVA para la respuesta área superficial-DETE

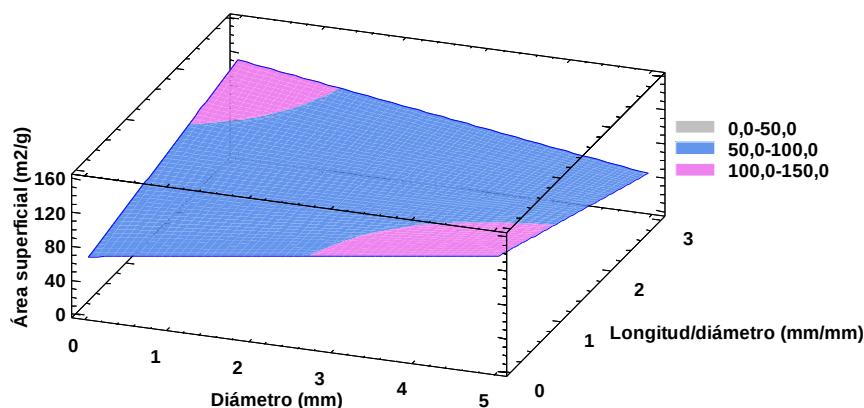
Fuente	Suma de Cuadrados	G.L	Cuadrado Medio	Valor-P
A: diámetro (mm)	337,17	1	337,17	0,31
B: longitud/diámetro (mm/mm)	267,52	1	267,52	0,36
AB	729,00	1	729,00	0,16
Error total	1342,17	5	268,43	
Total (corr.)	2902	8		

Fuente. El presente estudio

Con el modelo cuadrático para esta respuesta se obtuvo una r-cuadrada ajustada que explica el 26,0 % de la respuesta. La ecuación de regresión es:

$$\text{Área superficial } (S_{BET}) = 64,3 + 13,22 * (\text{diámetro}) + 17,67 * (\text{longitud/diámetro}) - 9,00 * (\text{diámetro}) * (\text{longitud/diámetro})$$

Figura E1. Superficie de respuesta para Área superficial-DETE



Fuente. El presente estudio

La figura E1 muestra la superficie para la respuesta área superficial, con un valor óptimo de 101 m²/g con el mayor nivel para el factor (diámetro) (4,5 mm) y el nivel más bajo para el factor (longitud/diámetro) (1,0 mm/mm).

- **Área de microporo (S_{μ})**

La tabla E2 se muestra el análisis de varianza para la respuesta área de microporo, con un valor-P mayor a 0,05 en los dos factores estudiados, indicando que no fueron estadísticamente significativos.

Tabla E2. Análisis de Varianza para la respuesta Área de microporo-DETE

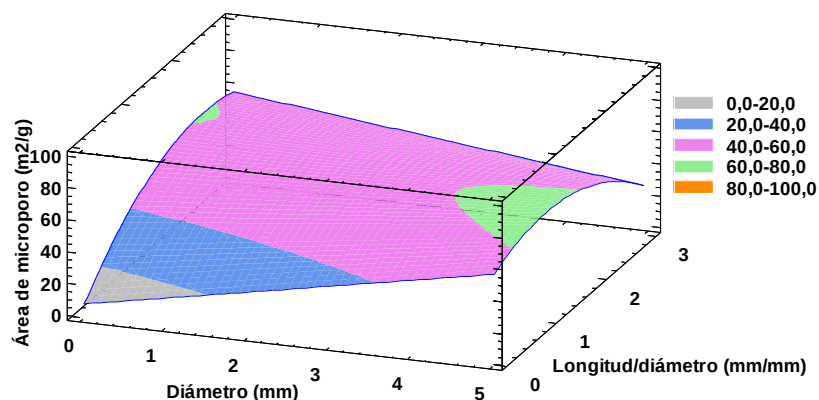
Fuente	Suma de Cuadrados	G.L	Cuadrado Medio	Valor-P
A: diámetro (mm)	180,20	1	180,20	0,31
B: longitud/diámetro (mm/mm)	227,50	1	227,50	0,26
AB	240,30	1	240,30	0,25
BB	180,50	1	180,50	0,31
Error total	541,10	4	135,30	
Total (corr.)	1336,00	8		

Fuente. El presente estudio

Con el modelo cuadrático para esta respuesta se obtuvo una r-cuadrada ajustada que explica el 19,0 % de la respuesta. La ecuación de regresión es:

$$\text{Área de microporo } (S_{\mu}) = 5,7 + 9,7 * (\text{diámetro}) + 45,7 * (\text{longitud/diámetro}) - 5,17 * (\text{diámetro}) * (\text{diámetro/longitud}) - 9,5 * (\text{longitud/diámetro})^2$$

Figura E2. Superficie de respuesta para Área de microporo-DETE



Fuente. El presente estudio

La figura E2 muestra la superficie para la respuesta área de microporo, con un valor óptimo de 62 m^2/g con el mayor nivel para el factor (diámetro) (4,5 mm) y un valor de 1,18 mm/mm en el factor longitud diámetro

- **Eliminación Fenol**

La tabla E3 se muestra el análisis de varianza para la respuesta eliminación fenol, con un valor-P mayor a 0,05 en los dos factores estudiados, indicando que no fueron estadísticamente significativos.

Tabla E3. Análisis de Varianza para Eliminación fenol-DETE

Fuente	Suma de Cuadrados	G.L	Cuadrado Medio	Valor-P
A: diámetro (mm)	2,41	1	2,41	0,18
B: longitud/diámetro (mm/mm)	0,02	1	0,02	0,91
Error total	6,34	6	1,06	
Total (corr.)	8,76	8		

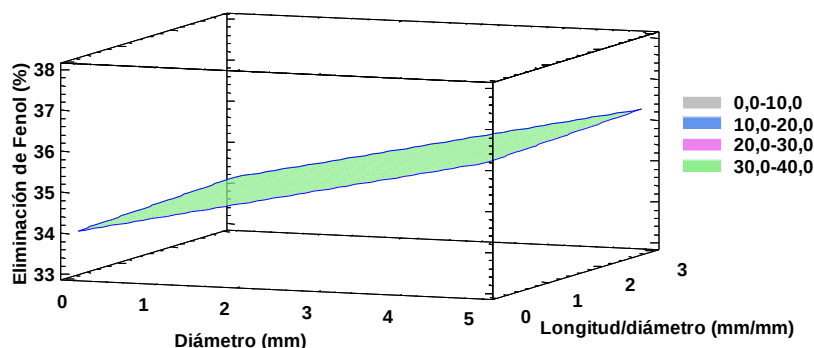
Fuente. El presente estudio

Con el modelo lineal para esta respuesta se obtuvo una r-cuadrada ajustada que explica el 3,52% de la respuesta. La ecuación de regresión es:

$$\text{Eliminación fenol} = 34,03 - 0,42 * (\text{diámetro}) + 0,05 * (\text{longitud/diámetro})$$

La figura E3 muestra la superficie para la respuesta eliminación fenol, con un valor óptimo de 36,1 % con el mayor nivel tanto para el factor (diámetro) (4,5 mm) como para el factor (longitud*diámetro) (3,0 mm/mm).

Figura E3. Superficie de respuesta para Eliminación fenol-DETE



Fuente. El presente estudio

- **Eliminación TOC**

La tabla E4 se muestra el análisis de varianza para la respuesta eliminación TOC, con un valor-P mayor a 0,05 en los dos factores estudiados, indicando que no fueron estadísticamente significativos.

Tabla E4. Análisis de Varianza para Eliminación TOC-DETE

Fuente	Suma de Cuadrados	G.L	Cuadrado Medio	Valor-P
A: diámetro (mm)	28,83	1	28,83	0,44
B: longitud/diámetro (mm/mm)	10,70	1	10,70	0,63
AB	66,42	1	66,42	0,26
Error total	200,90	5	40,19	
Total (corr.)	428,40	8		

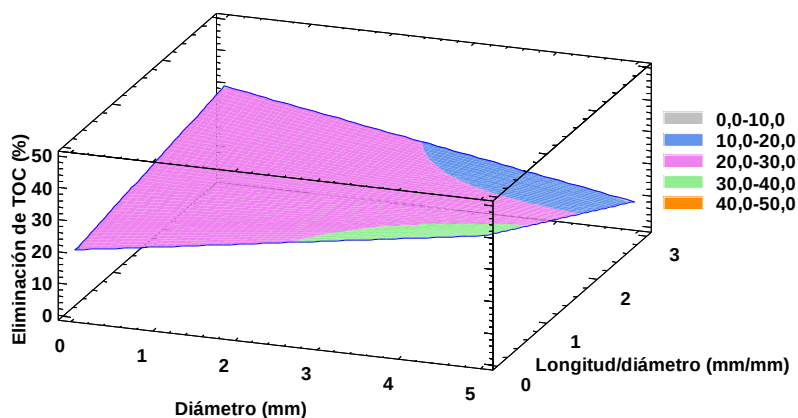
Fuente. El presente estudio

Con el modelo lineal para esta respuesta se obtuvo una r-cuadrada ajustada que explica el 25,0 %. La ecuación de regresión es:

$$\text{Eliminación TOC} = 19,7 + 3,9 * (\text{diámetro}) + 3,5 * (\text{longitud/diámetro}) - 2,7 * (\text{diámetro}) * (\text{longitud/diámetro})$$

La figura E4 muestra la superficie para la respuesta eliminación de TOC, con un valor óptimo de 28,4 % con el mayor nivel para el factor (diámetro) (4,5) y el nivel más bajo para el factor (longitud/diámetro) (1,0 mm/mm).

Figura E4. Superficie de respuesta para Eliminación TOC-DETE



Fuente. El presente estudio

ANEXO F. RESULTADOS PROPIEDADES FISICO-QUÍMICAS DEL DISEÑO EXPERIMENTAL EFECTO PARÁMETROS PREPARACIÓN DE MICROESFERAS (DEPM).

- **Área Superficial (S_{BET})**

La tabla F1 se muestra el análisis de varianza para la respuesta área superficial, con un valor-P menor a 0,05 en el factor ángulo, indicando que este factor fue estadísticamente significativo.

Tabla F1. ANOVA para la respuesta Área superficial-DEPM

Fuente	Suma de Cuadrados	G.L	Cuadrado Medio	Valor-P
A:Velocidad plato (adimensional)	38,20	1	38,20	0,23
B:ángulo (°)	311,30	1	311,30	0,02
Error total	75,55	4	18,89	
Total (corr.)	386,9	6		

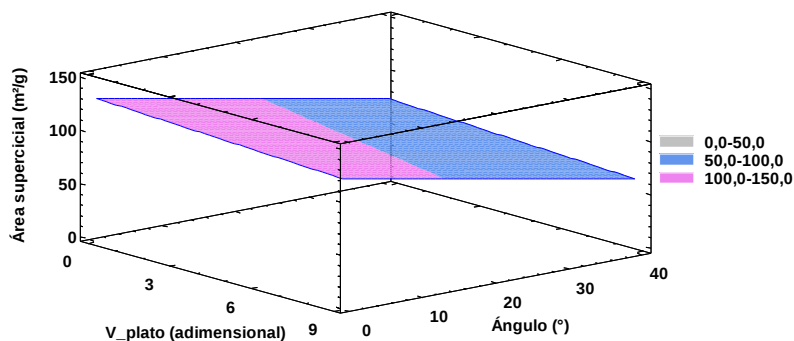
Fuente. El presente estudio

Con el modelo lineal para esta respuesta se obtuvo una r-cuadrada ajustada que explica el 70,7 % de la respuesta. La ecuación de regresión es:

$$\text{Área superficial } (S_{BET}) = 130 - 1,29 (\text{Velocidad plato}) - 1,34^* (\text{ángulo})$$

La figura F1 muestra la superficie para la respuesta área superficial, con un valor óptimo de 107 m²/g con el menor nivel para el factor Velocidad plato (escala 3) y el nivel más bajo para el factor ángulo (14,40°).

Figura F1. Superficie de respuesta para Área superficial-DEPM



Fuente. El presente estudio

- **Área de microporo (S_{μ})**

La tabla F2 se muestra el análisis de varianza para la respuesta área de microporo, con un valor-P mayor a 0,05 en los dos factores estudiados, indicando que no fueron estadísticamente significativos.

Tabla F2. Análisis de Varianza para la respuesta Área de microporo-DEPM

Fuente	Suma de Cuadrados	G.L	Cuadrado Medio	Valor-P
A:Velocidad plato (adimensional)	133,1	1	133,1	0,24
B:ángulo (°)	3,699	1	3,699	0,83
Error total	273,8	4	68,46	
Total (corr.)	411,4	6		

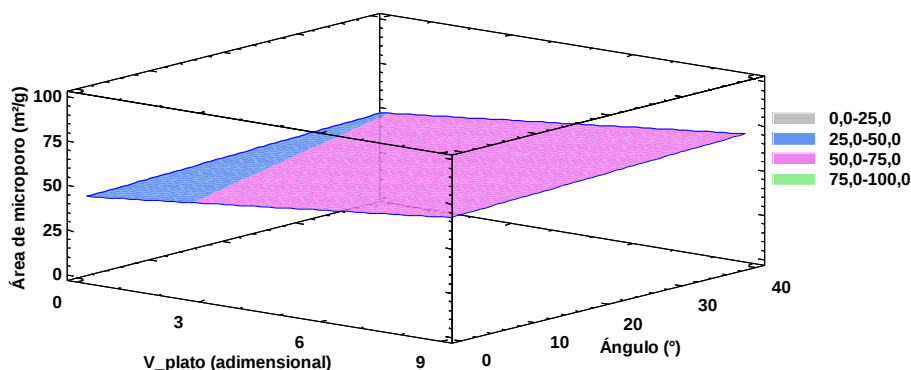
Fuente. El presente estudio

Con el modelo lineal para esta respuesta se obtuvo una r-cuadrada ajustada que explica el 0,1607 % de la respuesta. La ecuación de regresión es:

$$\text{Área de microporo } (S_{\mu}) = 43,6 + 2,4(\text{Velocidad plato}) + 0,2(\text{ángulo})$$

La figura F2 muestra la superficie para la respuesta área de microporo, con un valor óptimo de 70 m²/g con el mayor nivel tanto para el factor (Velocidad plato) (9) como para el factor (ángulo) (30°).

Figura F2. Superficie de respuesta para Área de microporo-DENA



Fuente. El presente estudio

- **Eliminación Fenol**

La tabla F3 se muestra el análisis de varianza para la respuesta eliminación fenol, con un valor-P mayor a 0,05 en los dos factores estudiados, indicando que no fueron estadísticamente significativos.

Tabla F3. Análisis de Varianza para Eliminación fenol-DENA

Fuente	Suma de Cuadrados	G.L	Cuadrado Medio	Valor-P
A:Velocidad plato (adimensional)	24,60	1	24,60	0,26
B:ángulo (°)	94,65	1	94,65	0,07
Error total	37,94	4	12,65	
Total (corr.)	133,10	6		

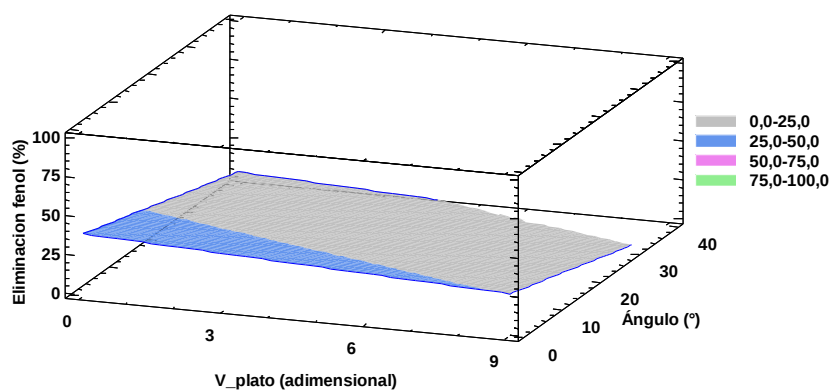
Fuente. El presente estudio

Con el modelo lineal para esta respuesta se obtuvo una r-cuadrada ajustada que explica el 52,5 % de la respuesta. La ecuación de regresión es:

$$\text{Eliminación fenol} = 36,94 - 1,41 * (\text{Velocidad plato}) - 0,78 * (\text{ángulo})$$

La figura F3 muestra la superficie para la respuesta eliminación fenol, con un valor óptimo de 21,6 % con el menor nivel para el factor (Velocidad plato) (3) y el nivel más bajo para el factor (ángulo) (14,40°).

Figura F3. Superficie de respuesta para Eliminación fenol-DEPM



Fuente. El presente estudio