

EFFECTO DE LOS TRATAMIENTOS QUÍMICOS Y TÉRMICOS SOBRE LA MICROESTRUCTURA Y COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA TIERRA DIATOMÁCEA

Por

Angela X. Moreno E.¹, Alexander Iles Q.¹, J.E. Rodríguez -Páez¹

Resumen

Moreno E. A. X., A. Iles Q. & J.E. Rodríguez-Páez: Efecto de los tratamientos químicos y térmicos sobre la microestructura y composición química de la tierra diatomácea. Rev. Acad. Colomb. Cienc. **33**(127): 243-252, 2009. ISSN 0370-3908.

La tierra diatomácea es un material constituido principalmente por esqueletos silíceos de algas acuáticas microscópicas, sedimentadas en el período terciario y cuaternario. La diatomita, otro nombre que se le da a este material, se utiliza como abrasivo, material filtrante, ingrediente inerte de explosivos o como aislante de calderas y tubos. Como material filtrante se emplea principalmente en la industria cervecera y vinícola donde, después del filtrado, se torna en un desecho del proceso. En el presente trabajo se caracterizó la tierra diatomácea, desecho proveniente de una industria cervecera, utilizando Fluorescencia de Rayos X (FRX), Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), Análisis Térmico Diferencial (ATD) y termogravimétrico (TG) y Microscopia Electrónica de Transmisión (MET). Considerando el potencial uso de este desecho industrial, por ejemplo como material cementante, se estudió el efecto de los tratamientos químicos y térmicos sobre la microestructura de la tierra diatomácea.

Palabras clave: tierra diatomácea, tratamiento químico, tratamiento térmico, caracterización, microestructura.

Abstract

Diatomacea land is a material formed mainly by siliceous skeletons of microscopic aquatic algae, sedimented in the tertiary and quaternary period. The diatomite, another name given to this material is used as an abrasive, filter material, inert ingredient of explosives or as insulating of

¹ Grupo CYTEMAC. Departamento de Física / FACENED. Universidad del Cauca. Tel 57- 8209800 – Ext, 2410 fax 57-820986. Correo electrónico: axmorenoerazo@hotmail.com, alexiles28@gmail.com, jnpaez@unicauca.edu.co

boilers and pipes. As filter material, is employed primarily in the brewing and wine industry, where after filtering it becomes a waste of the process.

In this work the diatomite land, waste from a brewing industry, was characterized using X-Ray Fluorescence (XRF), X-Ray Diffraction (XRD), Infrared Spectroscopy with Fourier transform (FTIR), Differential Thermal Analysis (DTA) and thermogravimetric analysis (TG), and Electronic Microscopy of Transmission (MET). Considering the potential use of this industrial waste, for example, as a cementing material, the chemical and thermal effect on the microstructure of diatomacea land is studied.

Key words: Diatomacea land, chemical treatment, heat treatment, characterization, microstructure.

1. Introducción

La tierra diatomácea, conocida también con el nombre de sílice diatomácea, diatomita o “kieselguhr”, es un material en polvo formado casi totalmente por esqueletos de diatomeas depositados en su mayoría en el cenozoico (Cepeda, H. 1981). Los esqueletos de estos organismos unicelulares acuáticos perdieron su parte orgánica antes de sedimentarse en el fondo del mar o en el de lagos de agua dulce. El material suele tener una textura muy fina, porosa, liviana y con un color gris o blanco. Cuando es pura se compone casi en su totalidad de dióxido de silicio, sílice, pero a menudo se encuentra mezclada con arcilla, arena, cenizas volcánicas, roca calcárea, óxido de hierro y/o con sustancias orgánicas. Cuando se encuentra comprimida en una roca sólida blanquecina se denomina diatomita o trípoli (www.ingemmet.gob.pe/biblioteca_virtual/inifm/min_no_met_bentonita_diatomita.Pdf, 2005), y dentro de su composición se puede tener un ~87% de sílice, ~6% de alúmina y como componentes minoritarios óxido de hierro, sodio, potasio y/o titanio. La diatomita es utilizada como material abrasivo, filtrante, soporte inerte de explosivos y en las industrias del caucho, papel y cartón, pegantes, pinturas, detergentes y abrasivos, cosmética, como absorbente, material refractario, aislante de calderas y tubos (www.ingemmet.gob.pe/biblioteca_virtual/inifm/min_no_met_bentonita_diatomita.Pdf, 2005). Además, las tierras diatomáceas pueden ser utilizadas como puzolana en la fabricación del cemento, en aplicaciones en la agricultura y en la elaboración de ladrillos (Taylor, H. F. 1978).

Importantes depósitos de tierra diatomácea en Colombia se encuentran en el valle del Cauca, Zarzal y Obando principalmente (Sandoval, J. 1953), y no están siendo explotados adecuadamente lo que ocasiona que la tierra natural tenga aplicaciones muy limitadas por sus características que no permiten cumplir las mínimas especificaciones industriales para su uso (Zapata, A. 1977).

Para los nuevos usos de la tierra diatomácea en cromatografía, catálisis, soporte inerte, etc., se requieren ciertas propiedades de pureza y tamaño de partícula que no presenta el producto natural impuro. Zapata en su trabajo (Zapata A., 1977), utilizó un proceso químico para purificar la tierra diatomácea, preservando principalmente su pureza química. Además, favoreció sus propiedades adsorbentes mediante activación térmica, lavado y neutralización del material, pero no indicó de manera específica cuáles eran los efectos de estos procesos sobre la microestructura de la tierra diatomácea.

En este trabajo, después de caracterizar adecuadamente la tierra diatomácea proveniente del proceso de filtrado de una empresa cervecera, utilizando para ello Fluorescencia de Rayos X (FRX), Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia Infrarroja, análisis térmicos (ATD/TG) y Microscopia Electrónica de Transmisión (MET), se estudió el efecto de los tratamientos químicos y térmicos en su acondicionamiento para potenciales aplicaciones industriales. Se puso especial atención a la evolución de las fases cristalinas, y grupos funcionales, presentes en la tierra diatomácea empleada al ser sometida a tratamientos en ácido y a la acción de la temperatura.

2. Procedimiento experimental

Inicialmente se caracterizó la tierra diatomácea que se utilizó en el trabajo (M0). Para ello se le tomó el espectro infrarrojo (FTIR) con el fin de conocer los grupos funcionales presentes en la muestra; el equipo que se utilizó para este fin fue el Termo electrón corporation, NICOLET IR 200, formando pastillas con el KBr (Fischer scientific; CAS 7758-02-3). La composición química de la tierra diatomácea se determinó utilizando Fluorescencia de Rayos X (FRX), para ello se empleó el equipo PW – 2440 Philips de la Universidad Nacional sede Bogotá. Las fases cristalinas presentes en la muestra se identificaron a partir de los difractogramas de rayos X tomados con un difractor

Siemens D - 5000 que tiene una fuente de Cu ($\lambda=1.541 \text{ \AA}$) barriendo 2θ entre 10 y 70° . El tamaño y la morfología de las partículas se determinó utilizando un Microscopio Electrónico de Transmisión marca JEOL – 1200 EX.

2.1 Tratamientos químicos

La tierra diatomácea a estudiar, M0, se sometió a tratamientos químicos para eliminar componentes minoritarios presentes en ella. El material se sometió a reflujos con ácido clorhídrico (HCl, marca Aldrich) y ácido nítrico (HNO_3 , marca Carlo Erba) en soluciones con concentración 0.03M, 0.1M y 0.5 M. Para ello se tomaron 400 gr de M0 y se mezclaron con 2500 ml del volumen de la solución, en un balón aforado. Posteriormente, la suspensión se calentó llevándola a ebullición durante cuatro (4) horas. Después de dejar decantar y enfriar la mezcla, se realizó un lavado con agua destilada para eliminar el ácido presente en la muestra. El sólido húmedo se secó a una temperatura de 50°C , durante veinticuatro (24) horas; como resultado de este procedimiento se obtuvieron las muestras en polvo que se referencian en la tabla 1.

Para conocer los principales grupos funcionales presentes en las muestras tratadas químicamente se utilizó espectroscopia infrarroja (FTIR). Con el fin de determinar la eficiencia del ataque con uno u otro ácido, en la eliminación de los compuestos minoritarios de la tierra diatomácea, se empleó la técnica de FRX. Para ello se analizaron tierras diatomáceas tratadas con HCl y HNO_3 a 0.5 molar, M5Cl-25 y M6N-25 respectivamente. Otras técnicas que se utilizaron para determinar el efecto del tratamiento químico, sobre la muestra M0, fueron: análisis térmico de las muestras M5Cl-25 y M6N-25; DRX de las muestras M1Cl-25, M2N-25, M5Cl-25 y M6N-25, y MET de los sólidos M5Cl-25 y M6N-25.

2.2 Tratamientos térmicos

Para determinar el efecto de la temperatura sobre la composición y micro-estructura de la tierra diatomácea,

tanto sin como tratadas químicamente, ella fue sometida a tratamientos térmicos a temperaturas de 450, 650, 850 y 1000°C , durante una hora. Para ello se utilizó un horno de marca Maxthermo ref. MC-2838P, elevando gradualmente la temperatura a razón de 5°C por minuto, hasta alcanzar la temperatura deseada; la muestra se tuvo a esta temperatura durante una hora y luego se enfrió a la velocidad de enfriamiento del horno hasta alcanzar la temperatura ambiente. Las muestras tratadas térmicamente se caracterizaron con espectroscopia infrarroja, con el fin de conocer la evolución de los grupos funcionales presentes en estas, MET para determinar la morfología y el tamaño de las partículas que conformaban la tierra diatomácea, poniéndole especial atención a la muestra M6N-25, tratada químicamente con HNO_3 0.5 molar, térmicamente a 1250°C .

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización de las Tierras Diatomáceas (TD)

La diatomita dentro de sus múltiples usos es usada como medio filtrante en las industrias cervecera, de vinos y jugos (www.Igme.es/Internet/recursosminerales/panoramaminero/minerales/diatomita03.htm.2005). El material utilizado en el presente trabajo fue el desecho industrial de una fábrica de cerveza, muestra que se denominó M0 tal como se indica en la tabla 1. Al observar una muestra de este material con microscopía electrónica de transmisión, se ven partículas con una morfología circular, con porosidad dispuesta en forma radial y con un tamaño del orden de las micras, tal como se muestra en la figura 1.

Para determinar la composición de estas tierras se utilizó Fluorescencia de Rayos X (FRX); los datos obtenidos de este análisis se indican en la tabla 2 y se comparan con datos típicos de algunas tierras diatomáceas comerciales.

La tabla 2 indica que la tierra diatomácea utilizada en este trabajo (M0) contiene principalmente silicio, en muy

Tabla 1. Referencia de las muestras de tierra diatomácea, sin y con tratamiento químico, estudiadas en este trabajo.

Referencia	Condiciones
M0	Tierra diatomácea tomada del proceso de filtrado en la fábrica cervecera
M1Cl-25	M0 tratada químicamente con HCl a 0.03M
M2N-25	M0 tratada químicamente con HNO_3 a 0.03M
M3Cl-25	M0 tratada químicamente con HCl a 0.1M
M4N-25	M0 tratada químicamente con HNO_3 a 0.1M
M5Cl-25	M0 tratada químicamente con HCl a 0.5M
M6N-25	M0 tratada químicamente con HNO_3 a 0.5M

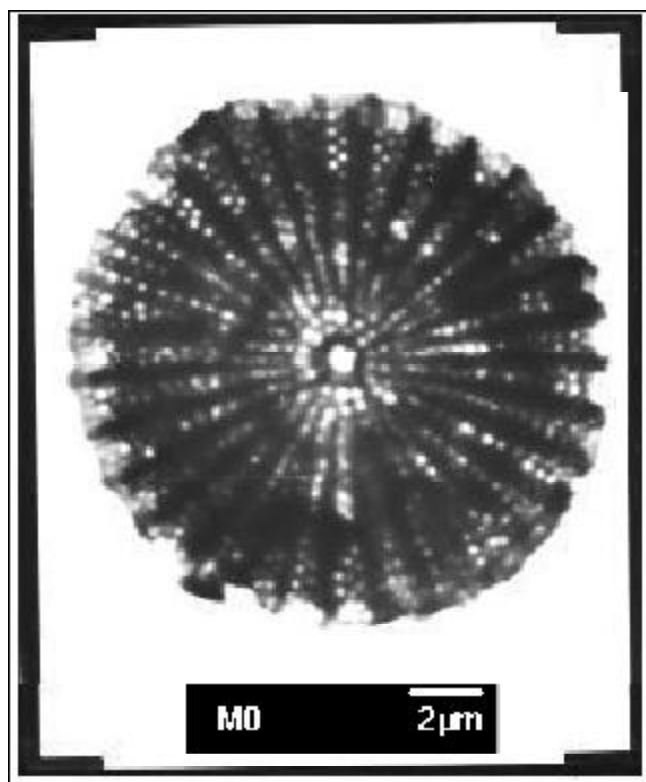


Figura 1. Fotografía obtenida con MET de una de las partículas de la muestra M0

alta proporción, aluminio, y hierro. Otros cationes presentes, en menor proporción, son el calcio, magnesio, titanio, potasio, sodio y fósforo. El contenido de aluminio de M0 es menor al que presenta la muestra del Valle del Cauca, pero su contenido en sílice es mayor.

El alto contenido de silicio de M0 la hace potencialmente útil como fuente de sílice para la obtención, por ejemplo, de silicatos de calcio. Ya que la muestra M0 no fue sometida a ningún tratamiento químico ni térmico, después de ser utilizada como filtro en la industria cervecera, ella debería contener impurezas orgánicas que no fueron muy evidentes en los valores de las pérdidas por ignición indicados en la tabla 2.

Con el fin de conocer las fases cristalinas presentes en este material se utilizó Difracción de Rayos X (DRX). Para ello se analizaron las muestras sin y con tratamiento térmico a 1050 °C (figura 2). En los difractogramas son evidentes los tres picos característicos del dióxido de silicio (PDF 76-0939), siendo esta la fase cristalina más importante en las tierras diatomáceas (TD); también se observa que el tratamiento térmico no afecta la estructura cristalina.

Para determinar los grupos funcionales presentes en M0 se utilizó espectroscopia infrarroja (FTIR). El espectro obtenido, figura 3, presenta dos regiones importantes: una por encima de los 1000 cm^{-1} donde se encuentran princi-

Tabla 2. Composición química determinada con FRX de la tierra diatomácea utilizada en este trabajo (M0) y su comparación con la composición de otras tierras diatomáceas.

COMPUESTO	M0 (%)	Valle del Cauca [*] (Suramérica) (%)	Nevada (España) [*] (%)	Argelia (África) [*] (%)
SiO ₂	81,348	72,14	86,57	71,99
Al ₂ O ₃	5,012	10,06	5,50	3,00
Fe ₂ O ₃	2,181	6,04	1,56	1,12
CaO	0,491	0,36	0,20	8,15
MgO	0,438	0,84	0,17	2,30
TiO ₂	0,303	---	---	0,13
K ₂ O	0,303	---	0,71	0,63
Na ₂ O	0,220	---	---	---
P ₂ O ₅	0,088	---	---	---
MnO	0,014	---	---	---
Pérdidas ignición	9,602	9,90	5,87	12,88

* Zapata, A. 1977.

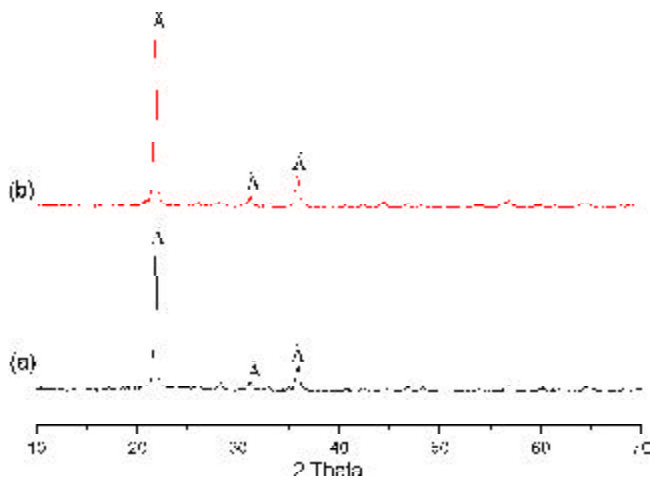


Figura 2. Difractograma de Rayos X de: (a) Tierra diatomea (M0) sin tratamiento térmico y (b) Tierra diatomea (M0) tratada térmicamente a 1050 °C, durante 1 hora. [(\AA) SiO₂].

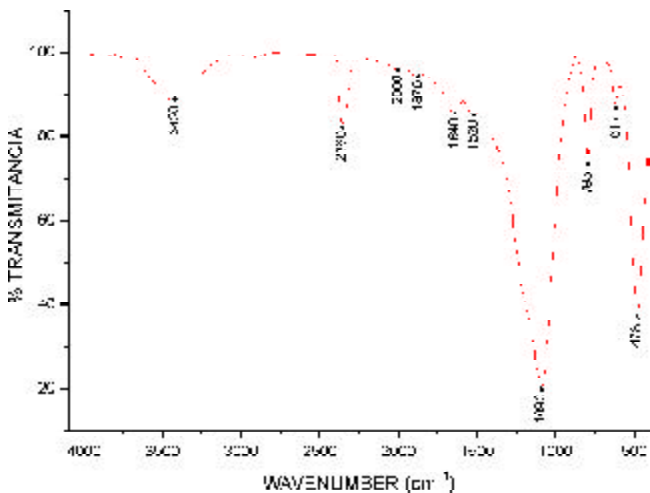


Figura 3. Espectro infrarrojo correspondiente a la muestra M0 (tierra diatomea sin tratamiento químico ni térmico).

palmente las bandas correspondientes a grupos funcionales orgánicos y otra por debajo de los 1000 cm⁻¹ donde se ubican las bandas asociadas a los grupos inorgánicos, principalmente los modos vibracionales correspondientes a los enlaces M-O y M-OH, (James, J. *et al.*, 1986).

En la parte inorgánica se destacan las tres bandas asociadas al SiO₂, siendo la más importante la ubicada a 1100 cm⁻¹ y que indica la existencia de tetraedros de siloxanos cíclicos; la presencia de los tetraedros de silicio es confirmada por la banda ubicada a 795 cm⁻¹ (James, J. *et al.*, 1986; Sócrates, G. 1994).

En la figura 4 se muestran los espectros de la muestra M0 tratada térmicamente a 450°C (M0-450), 650°C (M0-650), 850°C (M0-850) y 1000°C (M0-1000), durante una hora. Los espectros son muy similares salvo que las bandas asociadas al agua, ~ 3500 cm⁻¹ y 1640 cm⁻¹ (Sócrates, G. 1994), se modifican ligeramente pero las bandas características del dióxido de silicio se mantienen durante el tratamiento térmico.

En la tabla 3 se indican las bandas mas importantes que aparecen en los espectros infrarrojos de las muestras analizadas, figuras 3 y 4, y a qué grupos funcionales se pueden asociar considerando los datos de la literatura (Sócrates, G. 1994). Observando los espectros de las figuras 3 y 4, y los datos de la tabla 3, se verifica que las tierras diatomeas utilizadas en este proyecto son ricas en silicio (Sócrates, G. 1994).

El ensayo de termogravimetría de la tierra diatomea (M0) se realizó en el rango de temperatura entre temperatura ambiente y 1000°C, obteniéndose la curva que se

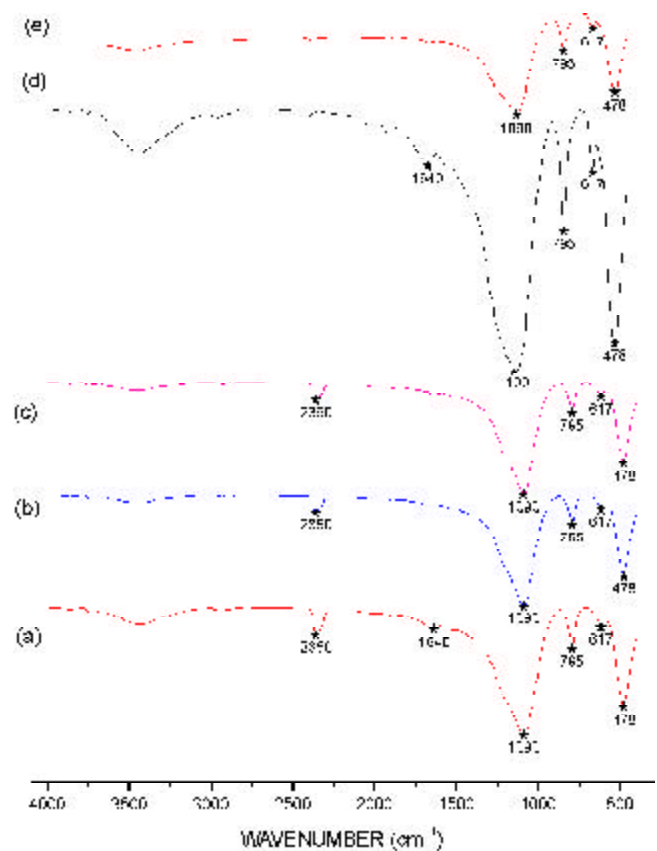


Figura 4. Espectros de infrarrojo de la muestra M0 tratada térmicamente a: (a) 60°C, (b) 450°C, (c) 650°C, (d) 850°C y 1000°C, durante una (1) hora.

Tabla 3. Asignación de grupos funcionales a las bandas más importantes que presentan los espectros de las figuras 3 y 4.

Bandas cm^{-1}	Grupos Funcionales
478	δ (Si - O - Si) Deformación en el plano
617	Confirmación < 650
671	δ (COO) Deformación en el plano
795	Si - C st P - C st
1090	Si - O - Si *
1100	Tetraedros siloxanos cíclicos (γ_s -Si-O)
2360	CO ₂ ambiente
3420	O - H (Intermoleculares)
3750	Si - OH silanoles

muestra en la figura 5; se observa que la muestra M0 sufre una pérdida de peso de $\sim 10\%$, durante el tratamiento térmico.

Para complementar la caracterización de la muestra M0, y conocer más detalles sobre su comportamiento térmico, se le efectuó el ensayo de Análisis Térmico Diferencial (ATD), figura 5, en la cual son evidentes dos picos exotérmicos a ~ 312 y 423°C que corresponden a la eliminación de compuestos orgánicos que existían en el sistema, como lo reiteran los resultados de espectroscopia infrarroja, y la cristalización de compuestos que inicialmente tendrían una estructura amorfa, en los cuales estarían presentes enlaces del tipo Si - O - Si ó Si - O - Al, principalmente (Mackenzie, R, C. 1970).

A temperaturas mayores se observan algunos pequeños picos exotérmicos que pueden corresponder a transformaciones de fase en el sistema así, por ejemplo, el pico a 1015°C puede corresponder a la formación de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la muestra (Cobo, J. 2005). Por otro lado, a partir de 1434°C se observa en la curva de ATD, figura 5, un evento térmico muy importante, muy probablemente de naturaleza endotérmica y que debido al rango de temperatura de trabajo del equipo no fue posible visualizarlo totalmente (Mackenzie, R, C. 1970).

3.2 Efecto de los tratamientos químicos y térmicos sobre la tierra diatomácea

En búsqueda de una forma efectiva de eliminar compuestos no deseados presentes en M0, siendo de interés central la presencia de SiO_2 y Al_2O_3 , se realizaron ataques químicos con HCl y HNO_3 a diferentes concentraciones.

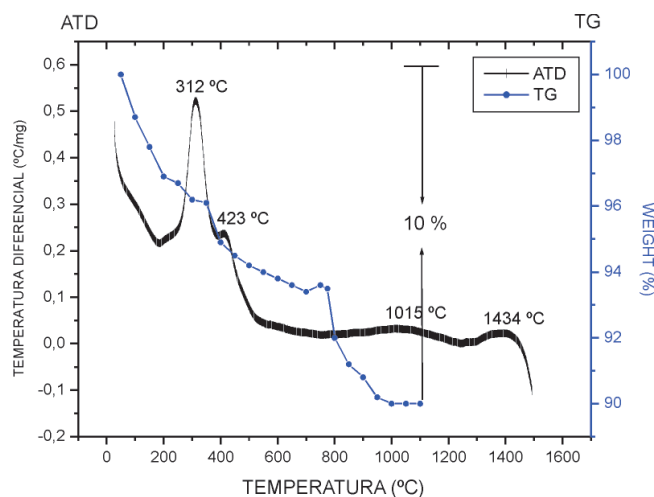


Figura 5. Curvas de análisis térmico (ATD/TG) correspondiente a la muestra M0.

Para determinar el efecto de estos tratamientos químicos sobre las muestras, se realizó un estudio de la evolución de los grupos funcionales y las fases cristalinas presentes en las mismas.

En la figura 6 se indican los espectros correspondientes a muestras tratadas con una solución 0.03M de HCl y que luego fueron sometidas a tratamientos térmicos a diferentes temperaturas.

Observando los espectros de la figura 6 se puede concluir que los tratamientos químicos con HCl 0.03 M y térmicos, a que fue sometida la tierra diatomácea (M0), no produjeron grandes cambios en los grupos funcionales presentes en la muestra.

Igual a lo que sucedió con las muestras a las que corresponden los espectros de la figura 6, la muestra M0 tratada con una solución 0.1 M de HCl y sometida luego a diferentes temperaturas (de la cual no se muestran los espectros), no presentó cambios apreciables.

En los espectros de la figura 7 se ilustra el efecto del tratamiento químico de la muestra M0 con una mayor concentración de HCl, 0.5 M, y sometida a diferentes tratamientos térmicos; en ellos no se observan grandes cambios con respecto a los espectros de la figura 6, salvo la aparición de una banda a 671 cm^{-1} .

En la figura 8 se indica el efecto del tratamiento de M0 con HNO_3 y al ser sometida a diferentes tratamientos térmicos. En estos espectros no se observan grandes modificaciones de los grupos funcionales, salvo la aparición de bandas a 625 y 671 cm^{-1} durante el tratamiento térmico. Lo

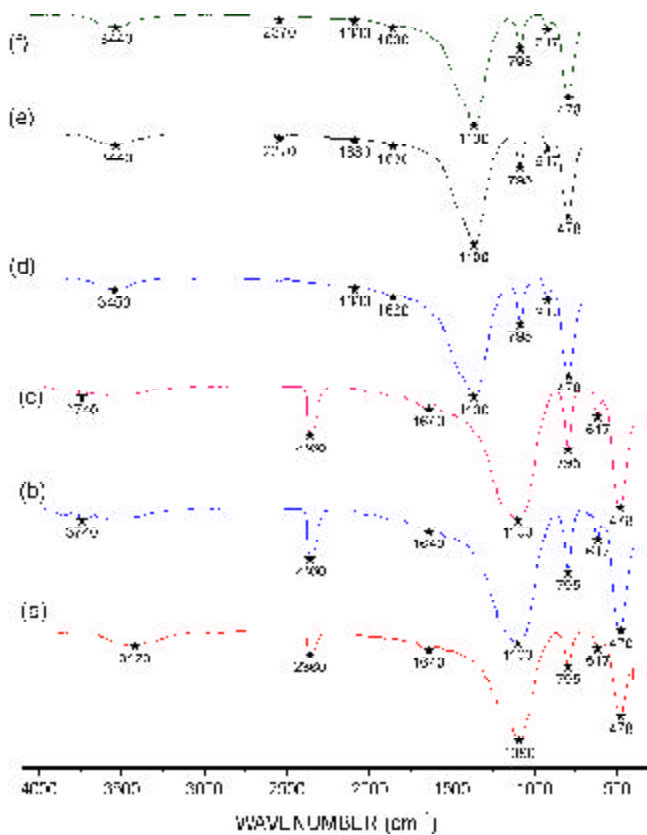


Figura 6. Espectros Infrarrojos correspondientes a: (a) tierra diatomea (M0), (b) M0 tratada químicamente con una solución 0.03 M de HCl (M1Cl-25) y luego tratada térmicamente a (c) 450°C (M1Cl-450), (d) 650°C (M1Cl-650), (e) 850°C (M1Cl-850) y (f) 1000°C (M1Cl-1000), durante una hora.

mismo ocurrió con muestras M0 tratadas con soluciones que contenían 0.03 y 0.1 molar de HNO₃, cuyas figuras no se muestran.

Como se pudo observar en los espectros anteriores, figuras 6, 7 y 8, los ataques químicos y térmicos no modifican los grupos funcionales más importantes presentes en las muestras, tabla 3, conservándose las bandas asociadas al SiO₂ (~ 1090, 795 y 478 cm⁻¹ (Sócrates, G. 1994; Taylor, H. F. 1978)), lo que indica que la tierra diatomea empleada es muy estable ante tratamientos químicos y térmicos, hasta ~1430°C donde ocurre el proceso endotérmico importante (figura 5).

Para determinar el cambio composicional de la muestra M0, al ser tratada químicamente, se utilizó Fluorescencia de Rayos X. En la tabla 4 se muestran los resultados composicionales obtenidos para muestras tratadas con ácido HCl (0.5 molar “M5Cl-25”) y HNO₃ (0.5 molar “M6N-25”), y se comparan con los datos de la muestra M0.

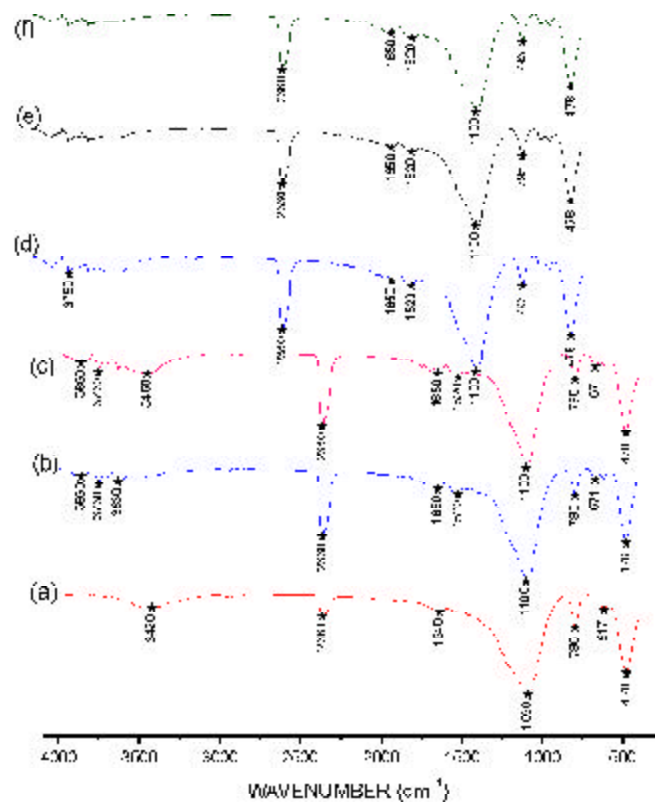


Figura 7. Espectros de infrarrojo correspondiente a las muestras: (a) tierra diatomea (M0), (b) M0 tratada químicamente con una solución 0.5 M de HCl (M5Cl-25) y luego tratada térmicamente a (c) 450°C (M5Cl-450), (d) 650°C (M5Cl-650), (e) 850°C (M5Cl-850), y (f) 1000°C (M5Cl-1000), durante una hora.

Se observa en la tabla 4 que los elementos que constituyen, en mayor proporción, las tierras diatomeas (TD), sin y con tratamiento químico, son: silicio, aluminio y hierro. Comparando los datos de la tabla 4 se puede observar que la muestra tratada con HCl (M5Cl-25) presenta un mayor porcentaje de SiO₂ y Al₂O₃ que cuando se utiliza HNO₃ (M6N-25) en el ataque químico. En general, realizando los tratamientos químicos indicados, en las tierras diatomeas se observa una disminución en el porcentaje de los compuestos minoritarios (tabla 4), notándose que tiene un mayor efecto el tratamiento con ácido clorhídrico (muestra M5Cl-25) que con ácido nítrico (muestra M6N-25). A pesar de esto, el uso de HCl durante el tratamiento químico (reflujo) puede enriquecer el sistema con iones cloruro los cuales afectan la reactividad del producto al ser mezclado con otros compuestos (Greenwood, N. et al., 1995). Por lo tanto, aunque el utilizar HNO₃ no favorece el incremento aparente de la cantidad de silicio en la muestra, tabla 4, su empleo reduce la posibilidad de contaminación de la muestra ya que los nitratos se pueden extraer más fácilmente,

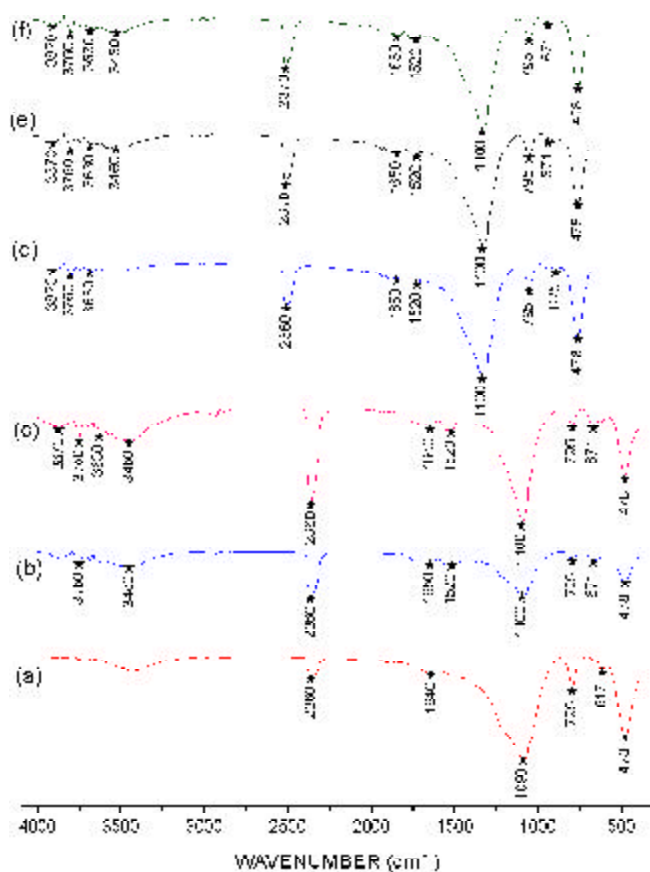


Figura 8. Espectros de infrarrojo correspondiente a: (a) tierra diatomea (M0), (b) M0 tratada químicamente con una solución de 0.5 M de HNO_3 (M6N-25) y luego tratada térmicamente a (c) 450°C (M6N-450), (d) 650°C (M6N-650), (e) 850°C (M6N-850) y (f) 1000°C (M6N-1000), durante una hora.

Tabla 4. Resultados de FRX de la tierra diatomea tal como se recibió, M0, y de muestras tratadas químicamente con HCl , 0.5 M y HNO_3 , 0.5 M.

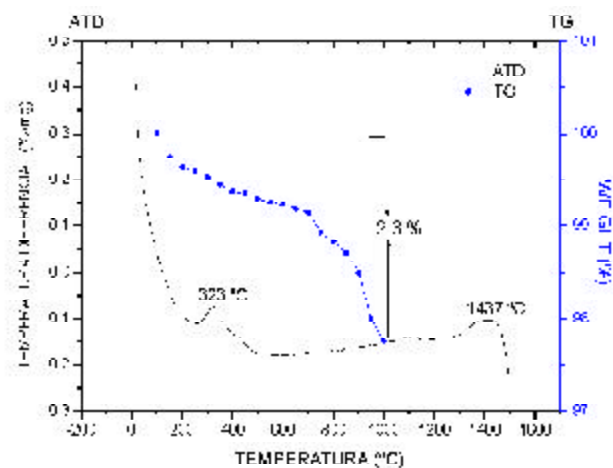
Compuesto	M0 (%)	M5Cl - 25 (%)	M6N-25 (%)
SiO_2	81,348	87,017	83,535
Al_2O_3	5,012	5,748	5,588
Fe_2O_3	2,181	2,619	2,655
CaO	0,491	0,452	0,447
MgO	0,438	0,532	0,508
TiO_2	0,303	0,373	0,357
K_2O	0,303	0,275	0,269
Na_2O	0,220	0,330	0,318
P_2O_5	0,088	0,026	0,021
MnO	0,014	0,008	0,005

calentando la muestra a relativas bajas temperaturas (Mackenzie, R. C. 1970).

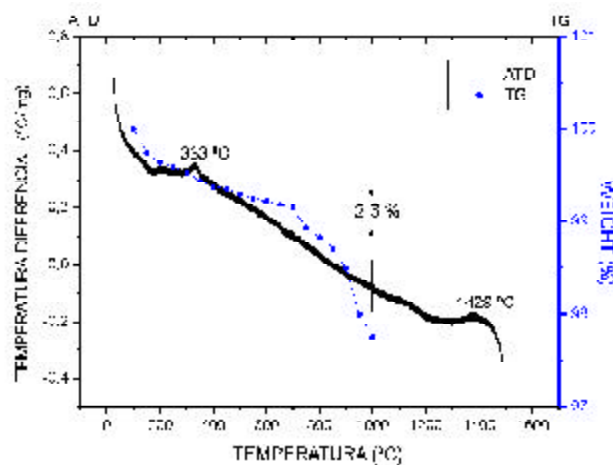
Estos resultados reiteran el potencial uso de las tierras diatomeas como fuente de sílice en la obtención de silicatos de calcio, por ejemplo.

En la figura 9 se muestran los resultados de los análisis térmicos realizados a muestras tratadas químicamente con HCl y HNO_3 , 0.5M, en un rango de temperatura entre temperatura ambiente y 1000°C

Comparando las figuras 5 y 9 se observa que las muestras tratadas químicamente, M5Cl-25 y M6N-25, pierden 2.3% de su peso inicial en comparación con el 10% que pierde la muestra M0 al calcinarla, lo que reitera que el



(a)



(b)

Figura 9. Curvas de análisis térmicos (ATD/TG) correspondientes a muestras atacadas químicamente con: (a) HCl 0.5 M (M5Cl -25) y (b) HNO_3 0.5M (M6N-25).

tratamiento químico ayuda a eliminar componentes minoritarios, tal como lo indican los resultados del análisis de Fluorescencia de Rayos X (tabla 3), y por eso se reduce la pérdida de peso en las muestras tratadas.

Por otro lado, en las curvas de análisis térmico diferencial (ATD) de las muestras M5Cl-25 y M6N-25 (figura 9), se observa un pequeño pico exotérmico a $\sim 330^\circ\text{C}$, diferente a lo que se observa en la figura 5 y que debe corresponder a la descomposición de compuestos orgánicos presentes en las muestras. Existe, además, por encima de los $\sim 1430^\circ\text{C}$ indicio de un pico endotérmico que se puede asociar a alguna transformación de fase muy importante (Mackenzie, R. C. 1970), que no se pudo desarrollar completamente debido al rango de trabajo del equipo utilizando para tomar la curva ATD, igual a lo que sucedió con la muestra M0 (Figura 5).

Para conocer las fases cristalinas presentes en las muestras tratadas químicamente se utilizó Difracción de Rayos X. En los difractogramas, figura 10, se encuentran los tres picos característicos del dióxido de silicio (PDF 76-0939) (Tablas patrón de la JCPDF), ratificando que el ataque químico no modifica las fases cristalinas presentes en las muestras (ver figura 2).

Para conocer que ocurrió con el tamaño y la morfología de las partículas que conformaban la tierra diatomea, después de tratar química y térmicamente la muestra, se utilizó Microscopia Electrónica de Transmisión (MET) cuyas fotografías se muestran en la figura 11. Se observa en las figuras 11(a) y 11(b) que las partículas de la tierra diatomea tratada químicamente, con una solución 0.5M de HCl (M5Cl-25) y 0.5M de HNO_3 (M6N-25) respectivamente, presentan una morfología circular con porosidad más definida que en la muestra M0 (figura 1).

La figura 11(c) permite apreciar la pérdida de la forma de las partículas de tierra diatomea ocasionada por el tratamiento térmico a alta temperatura. La estructura de la partícula se ha deformado de tal manera que da la impresión de un proceso de “fusión” de la sílice.

4. Conclusiones

Considerando los resultados obtenidos en el presente trabajo se puede concluir lo siguiente:

1. Se caracterizó la tierra diatomea utilizada en el proceso de filtración por una empresa de cerveza. Los resultados indican, reiterando lo conocido, que esta materia prima contiene alta cantidad de silicio, aluminio, hierro y en menor proporción calcio, magnesio,

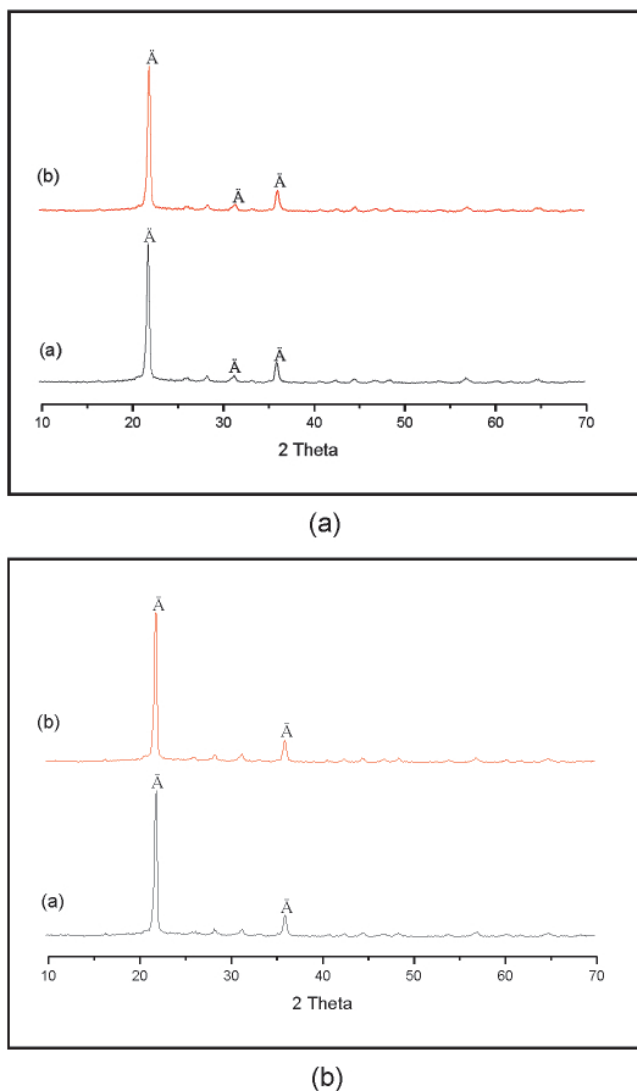


Figura 10. Difractogramas de Rayos X de la tierra diatomea tratada químicamente con soluciones de: (a) HCl 0.03 M (M1Cl-25) y HNO_3 0.03 M (M2N-25) y (b) HCl 0.5 M (M5Cl-25) y HNO_3 0.5 M (M6N-25); [(\otimes) SiO_2].

titanio y potasio, siendo la sílice la principal fase cristalina presente en la tierra diatomea. Esto la constituye en un precursor adecuado de Si_2O para utilizarla en la obtención de compuestos con mayor valor agregado, entre ellos silicatos de calcio con propiedad cementante, lo que se adiciona a los usos convencionales que presenta la tierra diatomea.

2. Los tratamientos químicos con HCl y HNO_3 0.5 M, durante 4 horas, y térmico a diferentes temperaturas, durante una hora, no afectaron apreciablemente los grupos funcionales y las fases cristalinas presentes

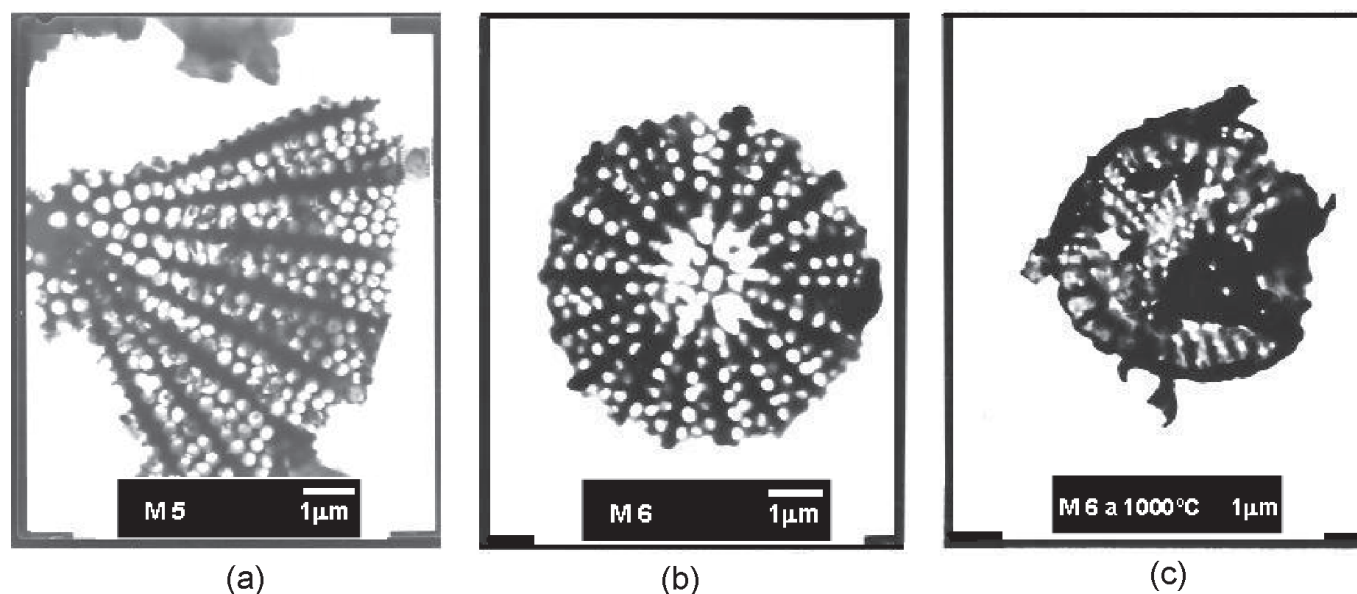


Figura 11. Fotografías obtenidas con MET de muestras tratadas químicamente con: (a) una solución de HCl 0.5 molar (M5Cl-25), (b) una solución de HNO₃ 0.5 molar, (M6N-25) y (c) la muestra M5N-25 tratada térmicamente a 1000°C (M5N-1000), durante una hora.

en las tierras diatomáceas. Se observa una pequeña eliminación de los compuestos minoritarios tal como lo indican los resultados de fluorescencia de rayos X; el tratamiento químico más adecuado para reducir el contenido de los compuestos minoritarios, sin impurificar el producto obtenido, fue el realizado utilizando HNO₃ 0.5M. Estos resultados reiteran la gran estabilidad química y térmica, hasta los 1430°C, de la tierra diatomácea estudiada.

5. Bibliografía

- Cepeda, Héctor.** 1981. Recursos minerales de Colombia. Ingeominas, Bogotá, Segunda edición, pp. 772-774.
- Cobo, Janeth.** 2005. Estudio de la síntesis de alúmina por el método de precipitación controlada (mpc). Popayán. Trabajo de grado. (Química). Universidad del Cauca. Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y de la Educación, pp. 125-141.
- Greenwood, N & Earnshaw, A.** 1995. Chemistry of the elements. Butterworth – Heineman Ltd. pp. 920-1041.
- James, J, & Subba, R.** 1986. Characterization of Silica in Rice Husk Ash. En: Am. Ceram. Soc Bull. **65**(8): 1177-80.
- Mackenzie, R. C.** 1970. Differential Thermal, Academic Press, pp. 418-419, 477-551.
- Sandoval, José.** 1953. Yacimientos de diatomita en el Valle del Cauca. Ministerio de minas y petróleos. Servicio geológico nacional. Informe 930. Bogotá, pp. 5-6.
- Socrates, G.** 1994. Infrared Characteristic Group Frecuencias. John Wiley & Sons, pp. 126-127, 138-144.
- Tablas patrón de la JCPDF.** Program, DRX Win.
- Taylor, H. F.** 1978. La química de los cementos., Urmo de ediciones, Vol. I. España, pp. 39, 85, 134.
- www.ingemmet.gob.pe/biblioteca_virtual/inifm/min_no_met_bentonita_diatomita.** Pdf. 2005.
- www.Igme.es/Internet/recursosminerales/panoramaminero/minerales/diatomita03.htm.** 2005.
- Zapata Ceballos, Ángel.** 1977. Estudio químico de la tierra diatomácea del Valle del Cauca. Decanatura de investigaciones. Universidad del Valle. Monografía de investigación N° 8, pp. 1-12.

Recibido: abril 4 de 2008.

Aceptado para su publicación: abril 13 de 2009.