

**DESARROLLO DE UNA INGENIERÍA BÁSICA PARA LA  
PRODUCCIÓN DE ARCILLAS ACTIVADAS A PARTIR DE  
MINERAL NACIONAL**

UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA  
Facultad de Ciencias y Humanidades

**DESARROLLO DE UNA INGENIERÍA BÁSICA PARA LA  
PRODUCCIÓN DE ARCILLAS ACTIVADAS A PARTIR DE  
MINERAL NACIONAL**

ELIZABETH HAIDACHER AVILA


Trabajo de graduación presentado para optar al grado académico de  
Licenciatura en Ingeniería Química




Guatemala

1997

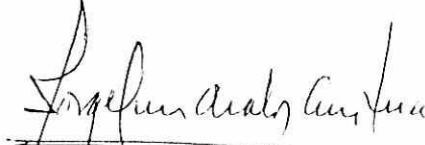
Vo. Bo.:

(f)   
Ingeniero Jorge Luis Ávalos Austria

Tribunal:

(f)   
Ingeniero Eduardo Calderón

(f)   
Ingeniero Oscar Gil

(f)   
Ingeniero Jorge Luis Ávalos Austria

Fecha de aprobación:

Guatemala, 28 de octubre de 1997.

Dedico este trabajo:

A Dios;

a mis padres;

a mis hermanos;

a mis amigos;

y, finalmente a mi asesor y esposo, por su especial y  
“desinteresada” colaboración.

## CONTENIDO

RESUMEN .....	X
I. INTRODUCCIÓN.....	1
II. ANTECEDENTES .....	3
A. Operaciones de transferencia de masa .....	3
1. Adsorción .....	3
a. Definición .....	3
1) Física .....	3
2) Quemisorción o adsorción activada .....	3
2. Adsorbentes .....	3
a. Definición .....	3
1) Tierras Fuller .....	4
2) Bauxita .....	4
3) Alúmina .....	4
4) Carbón de Hueso .....	4
5) Carbones decolorantes .....	5
6) Carbón adsorbente de gases .....	5
7) Carbón activado de malla molecular .....	5
8) Adsorbentes poliméricos sintéticos .....	6
9) Sílica gel .....	6
10) Mallas moleculares .....	6
11) Arcillas activadas .....	7
3. Aplicaciones industriales de los agentes adsorbentes .....	7
B. Arcillas .....	7
1. Descripción de la forma estructural de la caolinita .....	8
2. Composición química .....	10
3. Propiedades .....	11
4. Análisis térmico de caolín .....	11

C.	Arcillas Activadas.....	13
1.	Generalidades.....	13
2.	Explicación de la capacidad adsorbente de la arcilla activada.....	13
3.	Ventajas de la arcilla activada.....	14
4.	Uso de las arcillas activadas en la industria alimenticia.....	14
D.	Obtención de aceites comestibles.....	15
1.	Componentes de los aceites crudos.....	15
a.	Contenido de ácidos grasos libres.....	17
b.	Gomas (Fosfátidos).....	17
c.	Cuerpos coloridos y pigmentos.....	18
2.	Proceso general para obtención de aceites.....	18
a.	Desgomado.....	19
b.	Refinación de aceites.....	19
1)	Refinación química o cáustica.....	20
2)	Refinación física.....	21
c.	Blanqueo.....	22
d.	Descerado.....	22
e.	Filtración y clarificación.....	22
f.	Desodorización.....	22
g.	Hidrogenación.....	23
3.	Propiedades de la arcilla activada en el procesamiento de aceites.....	23
a.	Distribución del tamaño de partícula.....	23
b.	Otros.....	24
E.	Fabricación de arcilla activada.....	24
1.	Métodos de fabricación.....	24
2.	Proceso de fabricación.....	25
a.	Mezcla ácido-arcilla.....	25
b.	Activación.....	27
c.	Obtención de producto final: método húmedo o seco.....	29
1)	Método húmedo.....	29
2)	Método seco.....	30
3.	Características de una arcilla para su activación.....	32
III.	JUSTIFICACIÓN.....	34
IV.	OBJETIVOS.....	35
A.	Generales.....	35
B.	Específicos.....	35

V. PROBLEMA A RESOLVER .....	36
VI. METODOLOGÍA.....	37
A. Desarrollo y diseño del proceso .....	37
1. Fase experimental.....	37
a. Activación de arcilla.....	37
1) Reactivos.....	37
2) Procedimiento.....	37
b. Análisis de la cantidad de sulfato de aluminio en el agua de lavado (subproducto del proceso).....	39
1) Determinación de sulfatos y alúmina combinada.....	39
(a) Reactivos.....	39
(b) Procedimiento.....	39
(c) Cálculos para determinación de alúmina combinada.....	40
(d) Cálculos para determinación de sulfatos (%).....	40
2) Determinación de alúmina libre o ácido libre.....	40
(a) Reactivos.....	40
(b) Procedimiento.....	41
(c) Cálculos para determinación de ácido libre.....	41
c. Determinación del grado de actividad de la arcilla.....	42
1) Pre-tratamiento de aceite crudo.....	42
(a) Reactivos.....	42
(b) Procedimiento.....	42
2) Blanqueo de aceite, grado de actividad y acidez de la arcilla.....	42
(a) Reactivos.....	42
(b) Procedimiento.....	42
d. Materiales.....	43
2. Evaluación de resultados.....	46
3. Descripción y diseño del proceso.....	46
4. Diagrama de flujo.....	46
5. Balances de materia y energía.....	46
6. Descripción del equipo principal y características.....	46
VII. RESULTADOS .....	47
A. Actividad de la arcilla.....	47
B. Acidez que el uso de la arcilla obtenida deja en el aceite tratado.....	48
C. Interpretación estadística sobre la actividad de la arcilla y acidez remanente.....	49

1.	Análisis de varianza .....	49
a.	Interrelación entre transmitancia, dosis de ácido y temperatura de activación .....	49
b.	Interrelación entre acidez remanente en aceite, dosis de ácido y temperatura de activación .....	50
2.	Kolmogorov-Smirnov .....	51
a.	Análisis de la temperatura para determinar si su distribución es normal o no .....	51
b.	Análisis de la acidez remanente en aceite para determinar si su distribución es normal o no .....	52
3.	Correlación de Spearman (prueba no paramétrica) .....	52
a.	Análisis de temperatura y transmitancia .....	52
D.	Sulfato de aluminio obtenido como subproducto del proceso .....	53
E.	Diagrama de flujo general para la producción de arcillas activadas .....	55
F.	Diseño de las etapas de (I) mezcla ácido-arcilla y (II) activación, e ingeniería básica de las mismas .....	56
G.	Descripción del proceso hasta la activación de la arcilla .....	57
1.	Preparación del Mineral (Caolín) .....	57
2.	Mezclado y Preparación de Pellets .....	57
3.	Activación .....	57
H.	Balances de materia y energía en equipos principales de las etapas de (I) mezcla ácido-arcilla y (II) activación .....	58
1.	Mezclador robusto (pug-mill) .....	58
a.	Balance de materia .....	58
b.	Balance de energía .....	59
2.	Horno .....	59
a.	Balance de energía .....	60
I.	Análisis de costo de ácido y combustible para el procesamiento de 1000Kg de caolín .....	60
J.	Condiciones experimentales óptimas .....	61
K.	Dimensiones de equipos principales de las etapas de (I) mezcla ácido-arcilla y (II) activación .....	61
1.	Capacidad del mezclador robusto (pug-mill) .....	61
2.	Tiempo de retención .....	61
3.	Relación ancho x largo .....	61
4.	Velocidad de rotación del eje .....	62
5.	Inclinación .....	62
6.	Material de construcción .....	62
L.	Dimensionamiento del horno .....	62
1.	Capacidad del horno .....	62
2.	Revoluciones por minuto .....	62
3.	Potencia total requerida .....	62

VIII. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	63
IX. CONCLUSIONES.....	65
X. RECOMENDACIONES.....	66
XI. BIBLIOGRAFÍA.....	68
ANEXO A.....	71
A. Activación de la arcilla.....	71
1. Determinación del V.F.....	71
2. Determinación de la cantidad de agua necesaria para alcanzar la moldeabilidad óptima de la pasta de arcilla.....	72
B. Análisis de la cantidad de sulfato de aluminio en el agua de lavado (subproducto del proceso).....	74
1. Volumen, masa y densidad del agua de lavado.....	74
2. Determinación de sulfatos y alúmina teórica combinada.....	82
3. Determinación de ácido libre.....	87
4. Gramos de alúmina extraída en la muestra de caolín de 15g ( $\pm 0.0001$ ).....	90
C. Determinación del grado de actividad y acidez de la arcilla.....	98
1. Actividad de la arcilla.....	98
2. Porcentaje de acidez remanente en aceite blanqueado.....	102
ANEXO B.....	107
D. Análisis estadístico.....	107
1. Ingreso de datos.....	107
2. Análisis de varianza.....	108
3. Kolmogorov – Smirnov.....	110
4. Correlación de Spearman (prueba no paramétrica).....	112
ANEXO C.....	114
E. Diagrama de flujo general para la producción de arcillas activadas.....	114
F. Diseño de las etapas de (I) mezcla de ácido-arcilla y (II) activación e ingeniería básica de las mismas.....	115
G. Descripción del proceso hasta la activación de la arcilla.....	115
1. Preparación del Mineral (Caolín).....	115

2. Mezclado y Preparación de Pellets .....	116
3. Activación .....	116
H. Balances de materia y energía en equipos principales de las etapas de (I) mezcla ácido-arcilla y (II) activación .....	116
1. Balance de materia en mezclador robusto (pug-mill) .....	118
2. Balance de energía en mezclador robusto (pug-mill) .....	119
3. Balance de masa en horno .....	121
4. Balance de energía en horno .....	122
5. Análisis de costo de ácido y combustible para el procesamiento de 1000Kg de caolín .....	124
ANEXO D .....	126
I. Dimensionamiento del mezclador robusto (pug-mill) .....	126
1. Capacidad del mezclador robusto (pug-mill) .....	126
2. Tiempo de retención .....	126
3. Relación ancho x largo .....	126
4. Velocidad de rotación del eje .....	127
5. Inclinación .....	127
6. Material de construcción .....	127
J. Dimensionamiento del horno .....	127
1. Capacidad del horno .....	127
2. Revoluciones por minuto .....	128
3. Potencia total requerida .....	128
ANEXO E .....	130

## LISTA DE TABLAS

Tabla	Páginas
6.1	Equipo y cristalería utilizados en el experimento.....43
7.1	Promedio del grado de actividad de arcilla entre corrida A y B.....47
7.2	Porcentaje promedio de acidez remanente en aceite entre corrida A y B.....48
7.3	Masa total de alúmina extraído en el proceso para muestra de 15g ( $\pm 0.0001$ ) de caolín, conteniendo 4.25g ( $\pm 0.01$ ) de $Al_2O_3$ (28.37%, ver ANEXO E para análisis químico de caolín).....53
7.4	Rendimiento del proceso (extracción de alúmina) en base a los 4.25g ( $\pm 0.01$ ) de $Al_2O_3$ en caolín.....54
7.5	Balance de materiales en mezclador robusto (pug-mill) .....58
7.6	Balance de energía en mezclador robusto (pug-mill) .....59
7.7	Balance de energía en Horno .....60
7.8	Análisis de costos.....60
12.1	Determinación del V.F. ( <i>volatile free</i> o materia libre de volátiles).....71
12.2	Determinación de la cantidad de ácido sulfúrico para concentraciones entre el 60 - 100% y muestras de 15g de arcilla .....72
12.3	Mililitros de $H_2O$ adicionados para alcanzar moldeabilidad óptima de arcilla a distintas concentraciones de ácido .....73
12.4	Volumen del agua de lavado utilizada en proceso.....74
12.5	Masa para alícuota de 5.00ml ( $\pm 0.05$ ) y para el volumen total de la solución de lavado .....75
12.6	Densidad de agua de lavado.....82
12.7	Volumen de NaOH 0.4717N empleado para titular alícuota de 1.00ml ( $\pm 0.05$ ) del agua de lavado de arcilla.....84
12.8	Porcentaje de ion sulfato total en solución .....86
12.9	Porcentaje de alúmina teórico según el $\%SO_4$ .....87

12.10	Volumen de NaOH 0.4717N y 0.4673N empleado para titular alícuota de 1.00ml ( $\pm 0.05$ ) del agua de lavado de arcilla .....	88
12.11	Porcentaje de ácido libre en agua de lavado .....	90
12.12	Porcentaje de ion sulfato proveniente del ácido libre en alícuota de 1ml ( $\pm 0.05$ ) .....	92
12.13	Porcentaje de ion sulfato que reaccionó con alúmina en alícuota de 1ml ( $\pm 0.05$ ) .....	93
12.14	Porcentaje de alúmina correspondiente en alícuota de 1ml ( $\pm 0.05$ ).....	94
12.15	Masa de alúmina extraído en alícuota de 1ml ( $\pm 0.05$ ).....	95
12.16	Masa total de alúmina extraído en el proceso para muestra de 15g ( $\pm 0.0001$ ) de caolín, conteniendo 4.25g ( $\pm 0.01$ ) de $Al_2O_3$ (28.37%, ver ANEXO E para análisis químico de caolín) .....	96
12.17	Rendimiento del proceso en base a los 4.25g ( $\pm 0.01$ ) de $Al_2O_3$ en caolín .....	97
12.19	Grado de actividad de la arcilla .....	98
12.20	Grado de actividad de la arcilla (Resumen).....	100
12.21	Promedio del grado de actividad de arcilla entre corrida A y B.....	101
12.22	Neutralización de alcohol para alícuota de 30.00ml $\pm 0.05$ .....	102
12.23	Volumen de NaOH 0.1N para titulación de muestra.....	103
12.24	Porcentaje de acidez remanente en aceite.....	105
12.25	Porcentaje promedio de acidez remanente en aceite entre corrida A y B.....	106
12.26	Balance de materiales en mezclador robusto (pug-mill) .....	119
12.27	Balance de energía en mezclador robusto (pug-mill).....	121
12.28	Balance de energía en Horno .....	124
12.29	Análisis de costos .....	125

## LISTA DE FIGURAS

Figuras		Páginas
2.1	Perspectiva de una capa de caolinita, con la distancia $c$ exagerada.....	9
2.2	Diagrama en proyección de la capa 1:1 de caolinita sobre el plano.....	10
2.3	Curva de análisis térmico diferencial de una caolinita ordenada -caolinita T-. Pares termoelectrónicos de Pt-Pt/Rh; velocidad de calentamiento 10°C/min; sensibilidad 0.25mV .....	12
2.4	Diagrama de flujo para la obtención de aceites y grasas comestibles .....	16
7.1	Grado de actividad promedio de arcilla.....	47
7.2	Porcentaje promedio de acidez remanente en aceite .....	48
7.3	Diagrama de flujo comparativo entre método seco y húmedo para producción de arcillas activadas .....	55
7.4	Diagrama de flujo de las etapas de (I) mezcla ácido-arcilla y (II) acti- vación e ingeniería básica.....	56
7.5	Balance de materia y energía en el mezclador robusto (pug-mill) .....	58
7.6	Balance de materia y energía del horno.....	59
12.1	Grado de actividad de arcilla de corrida A y B.....	100
12.3	Grado de actividad promedio de arcilla.....	101
12.4	Porcentaje de acidez remanente en aceite corrida A y B.....	105
12.5	Porcentaje promedio de acidez remanente en aceite .....	106
12.6	Diagrama de flujo comparativo entre método seco y húmedo para producción de arcillas activadas .....	114
12.7	Diagrama de flujo de proceso para activación de arcillas e ingeniería básica .....	115
12.8	Balance de materia y energía en el mezclador robusto (pug-mill) .....	118
12.9	Balance de materia y energía del horno.....	122

## RESUMEN

El presente trabajo tiene por propósito el estudio de un proceso para fabricar arcillas activadas a partir de caolín nacional. El estudio se hizo para la empresa "Sales, Ácidos y Solventes, S.A.". En base a las numerosas patentes consultadas, que abarcan un período de 1900 – 1970; a las aptitudes tecnológicas de que dispone la empresa, de sus equipos disponibles y de los mercados en los que le interesa participar, se decidió experimentar un proceso que utilizara ácido sulfúrico como el ácido mineral para activar la arcilla y un caolín del mayor contenido de alúmina posible, que permitiera obtener una arcilla activada satisfactoria y sulfato de aluminio como subproducto.

Para tal propósito, se experimentó activar caolín a distintas temperaturas ( $104^{\circ}$  –  $216^{\circ}\text{C}$ ) y dosis de ácido en relación a la masa de la materia libre de volátiles de la arcilla (60 – 100%). Se evaluaron 25 condiciones distintas de temperatura vrs. dosis de ácido y se efectuaron dos corridas. Se realizó un análisis estadístico de los resultados obtenidos que tenía por propósito investigar la interacción entre temperatura, dosis de ácido y grado de activación. Para determinar el grado de actividad obtenido en cada condición, se clarificó una muestra de aceite de girasol y se midió la transmitancia del aceite. Para determinar la acidez residual en la arcilla, se utilizó la acidez en el aceite después del tratamiento con la arcilla.

Entre los resultados más relevantes, se encontró que a partir de los  $160^{\circ}\text{C}$  en adelante no existe un incremento de actividad considerable en la arcilla y que a dosis de ácido sulfúrico mayores de 60% en base a la masa de materia libre de volátiles del caolín, se demostró estadísticamente que no se obtiene una mayor actividad. Para fines del proceso de producción, la dosis de ácido que se seleccionó fue del 70% puesto que permite utilizar acero al carbón como material de construcción del equipo principal.

Los valores de acidez residual en el aceite, permiten concluir que el grado de acidez de las arcillas producidas es aceptable para su utilización en el blanqueo de aceites.

Así mismo se demostró, que se obtiene una solución de sulfato de aluminio como subproducto del proceso, ya que en uno de los experimentos se obtuvo una extracción del

85% (masa/masa) del contenido de alúmina en el caolín, lo que de acuerdo a la experiencia de la empresa "Sales, Ácidos y Solventes, S.A." es absolutamente satisfactorio.

Tomando en cuenta lo investigado en patentes, se diseñó el diagrama de flujo general del proceso de activación de la arcilla. La ingeniería básica se orientó a las siguientes dos etapas: (I) mezcla ácido-arcilla y (II) activación. No abarcó los métodos para la eliminación de los sulfatos del producto final, pues se consideraron fuera del alcance del presente trabajo. Se puso énfasis en la ingeniería básica del mezclador robusto (pug-mill), por ser un equipo fundamental en el proceso y con el que la empresa no cuenta; y en el horno rotatorio, por considerar las condiciones prevalecientes en dicho equipo, como las fundamentales para la obtención de una buena arcilla activada. En cuanto a otros equipos, especialmente los de preparación de la arcilla y los de almacenaje de arcilla, agua y ácido sulfúrico, por ya tenerse disponibles, no fue necesario realizar amplias investigaciones.

Una vez realizada la ingeniería básica, se efectuaron los balances de materia y energía en el mezclador robusto (pug-mill) y en el horno rotatorio. Esto permitió determinar los consumos de combustible y de ácido sulfúrico para las condiciones establecidas en el proceso (es decir, 160°C y 70% de dosis de ácido sulfúrico en base a la materia libre de volátiles). La dosis óptima se seleccionó en base a los costos de ácido sulfúrico y a la posibilidad de construir el equipo con acero al carbón.

El presente trabajo permite concluir, por tanto, que es posible implementar en Guatemala una línea de producción para la fabricación de arcillas activadas y sulfato de aluminio en solución, simultáneamente.

## I. INTRODUCCIÓN

Las arcillas son minerales que en su forma natural no poseen ninguna característica adsorptiva. Mediante un tratamiento con ácido mineral pueden llegar a activarse convirtiéndose en un agente de amplio uso en la industria alimenticia, como decolorante de aceites vegetales, refinamiento y *cracking* de petróleo, etc.

En el presente estudio se ha desarrollado una tecnología básica que permite la activación de arcillas a partir de mineral nacional (caolín). Dentro de las distintas formas para desarrollar el proceso se optó por experimentar el método húmedo con el propósito de evaluar la posibilidad de obtener sulfato de aluminio como subproducto, pues actualmente la empresa "Sales, Ácidos y Solventes, S.A.", fabrica sulfato de aluminio a partir de hidróxido de aluminio importado. Además, dado que la investigación dará paso al montaje de una nueva línea en la empresa, se buscó la adaptación del equipo y materiales a los ya existentes.

El desarrollo del presente trabajo abarcó una investigación a nivel teórico de las diversas tecnologías existentes, así como la parte experimental; descripción detallada del proceso en base a los resultados de laboratorio obtenidos; análisis estadístico de los resultados; el diagrama de flujo, que integró cada pieza unitaria del proceso; balances de materia, energía y la descripción del equipo principal. Todo lo anterior, junto con la determinación del menor costo de producción, en base al consumo de energía, ácido sulfúrico y materiales de construcción de equipo principal, permitió establecer las condiciones óptimas para llevar a cabo la activación de arcillas. Finalmente, la discusión del proceso para activación de arcillas, las ventajas y desventajas de los dos grandes grupos de métodos disponibles: húmedo y seco, la calidad de la arcilla obtenida y la factibilidad o no de obtener sulfato de aluminio como subproducto, permitirán a la empresa establecer nuevos objetivos de investigación y experimentación, previo a optar definitivamente por uno de los procesos.

Una ventaja de la presente investigación ha sido el desarrollo de un producto de buenas propiedades adsorptivas a muy bajo costo, de gran aplicabilidad industrial y la demostración de que es factible obtener como subproducto sulfato de aluminio, que podría incrementar si se logra obtener a una concentración suficientemente alta, que permita usarlo como materia prima en el actual proceso de fabricación de sulfato de aluminio de la empresa. Esto permitirá solventar las necesidades del mercado guatemalteco a un costo de producto relativamente bajo.

## II. ANTECEDENTES

### A. Operaciones de transferencia de masa

#### 1. Adsorción.

a. Definición. La adsorción es un proceso de separación, purificación o filtración, mediante el cual ciertos componentes de una fase fluida se transfieren hacia la superficie de un sólido adsorbente (1). Existen dos tipos de adsorción:

1) Física. Fenómeno fácilmente reversible, resultado de las fuerzas de atracción entre las moléculas del sólido y la sustancia adsorbida (2). A temperaturas comunes, la adsorción es ocasionada por fuerzas intermoleculares más que por la formación de nuevos enlaces químicos (3).

2) Quemisorción o adsorción activada. Es el resultado de la interacción química entre el sólido y la sustancia adsorbida (2). El proceso usualmente es irreversible. Aquí, a temperaturas elevadas, la energía de activación está lo suficientemente disponible para hacer o romper enlaces químicos (3).

#### 2. Adsorbentes.

a. Definición. Son materiales sintéticos o naturales con estructura amorfa o microcristalina. La capacidad de adsorción de los sólidos varía de acuerdo a muchos factores entre los que se pueden mencionar el método de fabricación de cada uno de ellos (3).

Entre los más conocidos se encuentran:

1) **Tierras Fuller.** Son arcillas naturales compuestas principalmente por silicatos de aluminio y magnesio; comúnmente se les conoce bajo la forma de atapulgita y montmorillonita (2). Su proceso de fabricación involucra el calentamiento y secado de la arcilla en donde desarrolla una estructura porosa; posteriormente es molida y cernida (2). Comercialmente se consiguen tamaños que van desde gránulos hasta polvos finos (2). Entre las distintas aplicaciones se encuentran: “decolorar, neutralizar y secar productos del petróleo como aceites lubricantes, aceites de transformador, querosenos y gasolinas, lo mismo que aceites vegetales y animales” (2). El material puede re-utilizarse varias veces lavando y quemando la materia orgánica adsorbida sobre la arcilla durante su utilización (2).

2) **Bauxita.** Consiste, en cierta forma, de alúmina hidratada natural (2). Para poderse utilizar como adsorbente, debe activarse mediante su el calentamiento a temperaturas que varían entre los 450 y 1500 °F (2). Entre las aplicaciones más comunes se encuentran: la decoloración de productos del petróleo y el secamiento de gases (2). La reactivación se lleva a cabo con el calentamiento del producto (2).

3) **Alúmina.** Se basa en un óxido hidratado con característica física dura. El producto poroso se activa por calentamiento, con el propósito de eliminar el agua de hidratación; además, puede re-activarse (2). Comercialmente se adquiere en forma de gránulos o polvos (2). Se aplica principalmente en el proceso de desecación de gases y líquidos (2).

4) **Carbón de Hueso.** “Se obtiene mediante la destilación destructiva de huesos pulverizados y secos a temperaturas de 600 a 900 °C (2). Se utiliza principalmente en la refinación del azúcar; puede volverse a utilizar después de lavado y quemado” (2).

5) **Carbones decolorantes.** Se preparan de modos distintos. (a) “Se mezcla materia vegetal con sustancias inorgánicas como cloruro de calcio; se carboniza y elimina por lixiviación la materia inorgánica” (2). (b) “Mezclando materia orgánica, como aserrín, con sustancias porosas como piedra pómez; luego se emplea calentamiento y carbonización para depositar la materia carbónica en todas las partículas porosas” (2). (c) “Se carboniza madera, aserrín y similares; luego se emplea activación con aire o vapor caliente” (2). “La lignita y el carbón bituminoso también son materias primas” (2). “Se utilizan para gran cantidad de fines, incluso para la decoloración de soluciones de azúcar, sustancias químicas industriales, drogas y líquidos de limpieza en seco, purificación de agua, refinamiento de aceites vegetales y animales y para la recuperación de oro y plata a partir de sus soluciones de cianuro” (2).

6) **Carbón adsorbente de gases.** Se prepara por carbonización de cáscaras de coco, semillas de fruta, carbón lignita y madera (2). Debe ser activado, lo cual equivale esencialmente a un proceso parcial de oxidación mediante tratamiento con aire o vapor caliente (2). Se puede conseguir en forma granular o de lentejas; se utiliza para la recuperación de vapores de disolventes en mezclas gaseosas, en máscaras de gas, recuperación de gas en la producción de gasolina a partir de hidrocarburos y para el fraccionamiento de gases de hidrocarburos (2). Para volverlo a utilizar, se puede reactivar, por evaporación del gas adsorbido (2).

7) **Carbón activado de malla molecular.** “Es una forma preparada especialmente con aberturas de poro controladas, que van desde 5 hasta 5.5 Ångstroms (la mayoría de los carbones activados van desde 14 hasta 60 Ångstroms)” (2). “Los poros pueden admitir, por ejemplo, hidrocarburos parafínicos, pero rechazan isoparafinas de diámetros moleculares grandes” (2). “El producto es de útil para fraccionar compuestos acetilénicos, alcoholes, ácidos orgánicos, cetonas, aldehídos y muchos otros” (2).

8) **Adsorbentes poliméricos sintéticos.** “Son perlas esféricas porosas, 0.5 mm de diámetro; cada perla es un conjunto de microesferas,  $10^{-4}$  mm de diámetro” (2). “El material es sintético, fabricado de monómeros polimerizables de dos tipos principales” (2). “Los fabricados a partir de aromáticos insaturados como estireno y divinilbenceno, son útiles para la adsorción de orgánicos no polares a partir de soluciones acuosas” (2). “Los fabricados a partir de ésteres acrílicos son adecuados para solutos más polares” (2). “Se utilizan principalmente en el tratamiento de soluciones acuosas; se regeneran por lixiviación con alcoholes o cetonas de bajo peso molecular” (2).

9) **Sílica gel.** “Es un producto muy duro, granular, muy poroso; se prepara a partir del gel precipitado por tratamiento ácido de una solución de silicato de sodio” (2). “Su contenido en humedad antes de utilizarse varía del 4 al 7% más o menos; se utiliza principalmente para la deshidratación del aire y otros gases, en máscaras de gases y para el fraccionamiento de hidrocarburos” (2). “Para volverse a utilizar, se puede revivir por evaporación de la materia adsorbida” (2).

10) **Mallas moleculares.** “Son cristales de zeolitas sintéticos, porosos, aluminosilicatos metálicos” (2). “Las “jaulas” de las celdas cristalinas pueden atrapar materia adsorbida; el diámetro de los pasadizos, controlado por la composición del cristal, regula el tamaño de las moléculas que pueden entrar o ser excluidas” (2). “Por lo tanto, las mallas pueden separar de acuerdo con el tamaño molecular y también por adsorción de acuerdo con la polaridad molecular y el grado de insaturación” (2). “Se pueden conseguir industrialmente unos nueve tipos, cuyos diámetros nominales de poro van de 3 a  $10 \text{ \AA}$ ; estos tipos tienen forma de lentejas, perlas y polvos” (2). “Se utilizan para la deshidratación de gases y líquidos, la separación de mezclas de hidrocarburos gaseosos y líquidos y para una gran variedad de procesos. Se regeneran por calentamiento o elución” (2).

11) **Arcillas activadas.** “Son bentonita u otras arcillas que no muestran ningún poder de adsorción hasta que se activan mediante el tratamiento con ácido sulfúrico o clorhídrico” (2). “Después de este tratamiento, la arcilla se lava, se seca y se reduce a un polvo fino” (2). “Es particularmente útil para decolorar productos del petróleo; generalmente se descarta después de una sola aplicación” (2). Por otro lado, un aspecto importante de este tipo de materiales es su utilización como catalizadores en procesos de *cracking* de petróleo o conversión de hidrocarburos (4).

Las arcillas activadas usualmente son de menor precio que el carbón activado y más eficientes que las tierras fuller. Su aplicación puede ser limitada (sólo funciona como decolorante y catalizador) pero dentro de su campo de acción proporciona óptimos resultados en cuanto a eficiencia y costos.

3. **Aplicaciones industriales de los agentes adsorbentes.** La diversidad de agentes adsorbentes permite su uso variado en la industria de acuerdo a las necesidades de los distintos procesos. Entre las más comunes se encuentran:

- Decolorante, agente secante o desgomado de combustibles y lubricantes, solventes orgánicos, aceites vegetales y animales.
- Recuperación de químicos biológicos (antibióticos, vitaminas, saborizantes) de caldos de fermentación o extractos de plantas.
- Clarificación de productos alimenticios o farmacéuticos.
- Decolorización de jarabes azucarados crudos.
- Purificación de efluentes de proceso para control de polución.
- Tratamiento suplementario para agua principalmente en la remoción de olor, sabor o mejoramiento de color.
- Separación de hidrocarburos alifáticos o aromáticos isoméricos (3).

#### **B. Arcillas.**

El término “arcillas” es aplicado usualmente a cierto tipo de minerales compuestos, en cantidades apreciables, de silicatos de aluminio hidratados. Ciertos silicatos de aluminio hidratados que predominan en muchas arcillas se les conoce como “los minerales de

la arcilla". Kerr, profesor de Geología de la Universidad de Cornell, las ha agrupado de la siguiente manera:

GRUPO DE CAOLÍN	Caolinita	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	Diquita	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	Nacrita	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	Haloisita	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	Anauxita	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	Alofanita	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
GRUPO DE LA MONTMORILLONITA	Montmorillonita	$(\text{MgCa})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
	Baidelita	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
	Nontronita	$(\text{AlFe})\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
	Saponita	$2\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (5)

En el grupo del caolín se ha descubierto que todas las arcillas están formadas con un número de minerales con la misma composición química pero diferente estructura cristalina (5).

El presente estudio gira en torno al grupo de los caolines, cuyo mineral investigado fue la caolinita. Actualmente la empresa "Sales, Ácidos y Solventes, S.A." cuenta con un yacimiento de este mineral y desea conocer la eficiencia de esta arcilla como materia prima para transformarla en un eficiente agente adsorbente. Es sabido, por ejemplo, que la montmorillonita posee mejores aptitudes para ser utilizada dentro de los propósitos de esta investigación (6).

1. **Descripción de la forma estructural de la caolinita.** "Puede concebirse la estructura de la caolinita como originada por la superposición de una hoja de  $[(\text{SiO}_3)_2]_n$  sobre una hoja octaédrica de composición  $\text{OHO}_2\text{Al}_2(\text{OH})_3$ , en la cual, átomos de oxígeno octaédricos, satisfacen la cuarta valencia del silicio" (7).

"Al igual que otros minerales kandíticos las capas estructurales sucesivas se unen mediante puentes de hidrógeno, ya que los hidrógenos del plano hidrolítico forman uniones de valencia parcial (enlaces de hidrógeno) con los átomos de oxígeno de la hoja  $\text{SiO}_3$

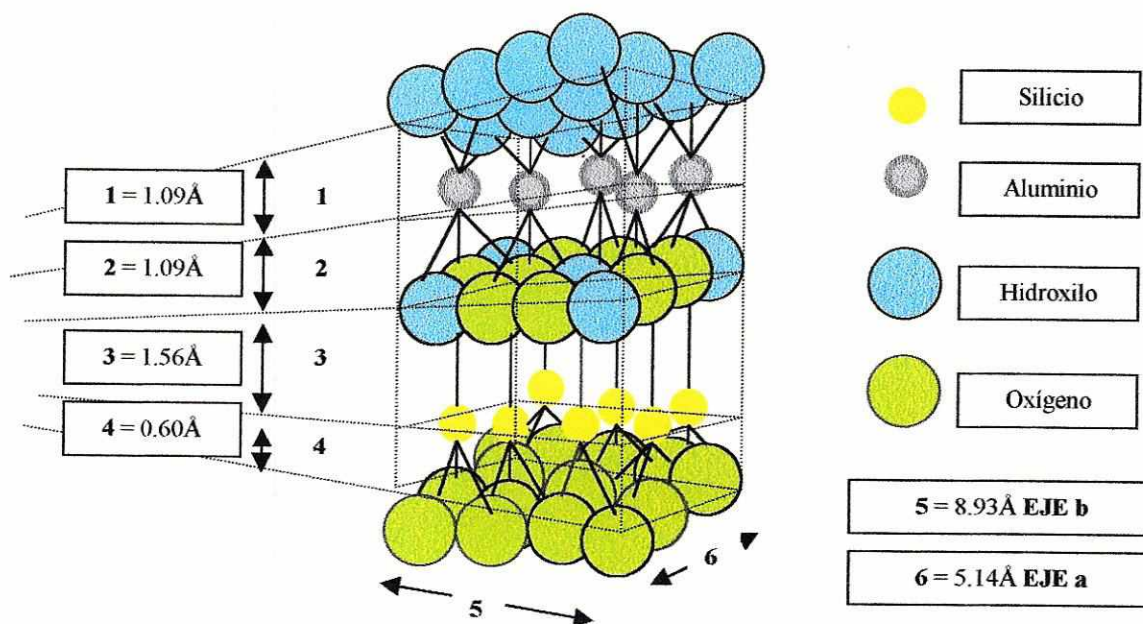
siguiente” (7). La superposición de capas sucesivas de caolinita se pueden apreciar en las siguientes figuras 2.1 y 2.2.

“El espesor total de la capa de caolinita es de  $4.31\text{\AA}$  y el grosor desde el plano basal de oxígenos al de la capa siguiente es de  $7.2\text{\AA}$ ” (7). En figura 2.1 se pueden apreciar algunas dimensiones parciales entre diversos planos atómicos de la caolinita.

En la figura 2.2 “se observa la disposición de los átomos de aluminio; sobre cada anillo hexagonal de átomos de Si (o de oxígenos basales) se encuentran dos átomos de Al” (7). “Puede verse que en cada anillo existen tres posiciones posibles que podrían ser llenadas con cationes octaédricos” (7). “Sin embargo, por razones de carga, estos no pueden ser ocupados por cationes trivalentes, ya que la estructura no sería neutra” (7). “De ahí que sólo  $2/3$  de las posiciones octaédricas posibles estén ocupadas y la estructura sea dioctaédrica” (7).

**Figura 2.1**

**Perspectiva de una capa de caolinita, con la distancia c exagerada (7)**

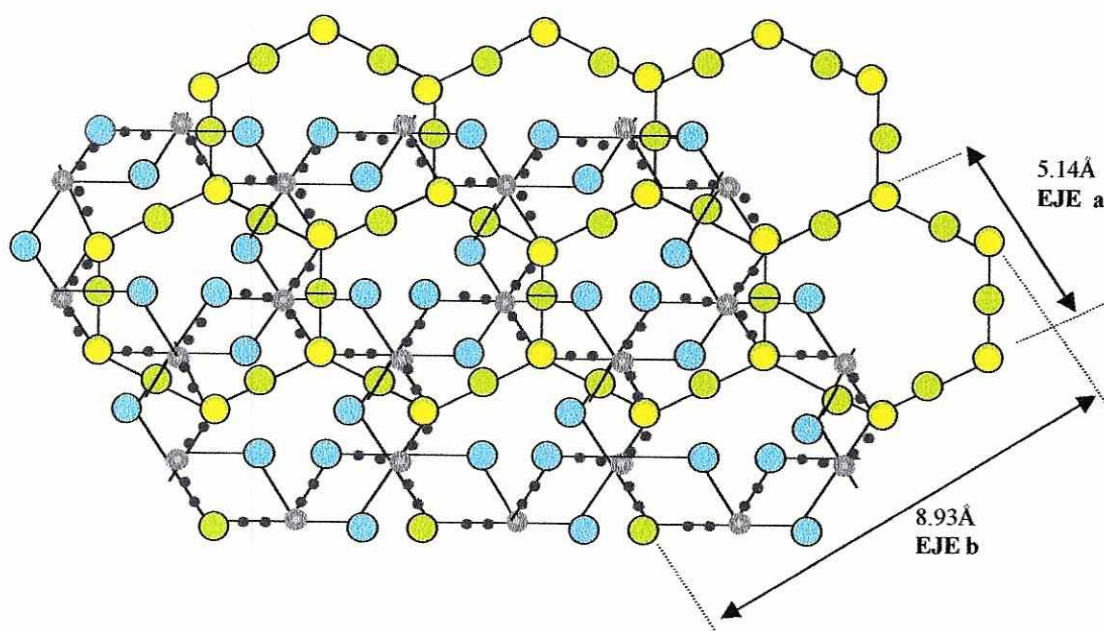


“Los átomos de aluminio están dispuestos de tal modo que dos Al están separados por un OH situado arriba y otro abajo, determinando una distribución hexagonal en un

plano único en el centro de la hoja octaédrica” (7). “Los grupos OH están situados de manera que cada uno queda colocado bajo la perforación de la red hexagonal de oxígenos en la hoja tetraédrica” (7).

**Figura 2.2**

**Diagrama en proyección de la capa 1:1 de caolinita sobre el plano (7)**



2. **Composición química.** La composición de la caolinita puede aproximarse en un contenido aproximado del 46.5% de  $\text{SiO}_2$ , 39.5% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 14.0% de  $\text{H}_2\text{O}$  (7). La razón de peso de  $\text{SiO}_2$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , indicado por su fórmula propia ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), es 1.18 y las arcillas de caolín poseen normalmente tasas de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  entre 1.0 y 1.5 (8).

En las caolinitas el “contenido de impurezas generalmente no sobrepasa el 1% y está determinado principalmente por pequeñas cantidades de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  y  $\text{TiO}_2$ ” (7). “En ciertos casos la concentración de  $\text{TiO}_2$  puede sobrepasar el 1 a 3.5%, en forma de rutilo o anatasa” (7). “Es probable que los iones  $\text{Ti}$ ,  $\text{Fe}$  y  $\text{Mg}$  substituyan iso-

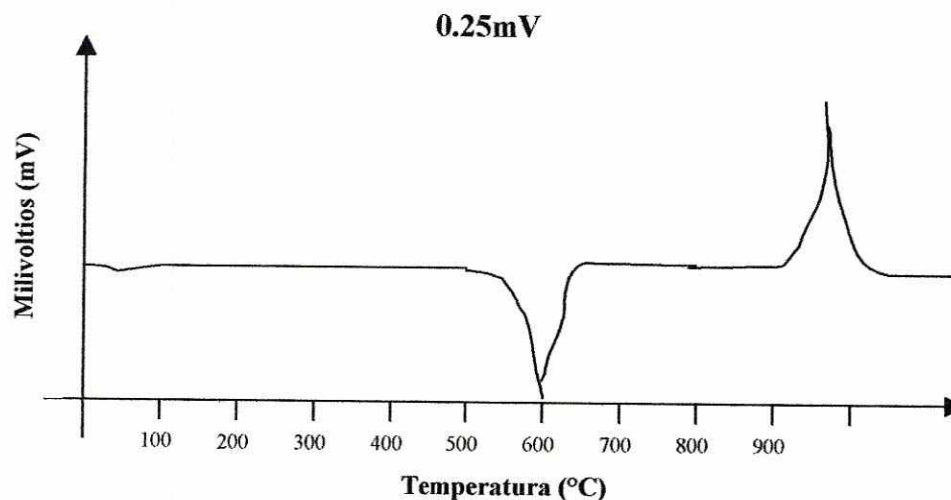
mórficamente el Al octaédrico, en tanto que los iones Ca, Na y K se encuentran como cationes de cambio” (7). “La alúmina, presente en algunos casos en exceso de 1-2%, podría, en parte, substituir al Si en la hoja tetraédrica, pero también es probable que se encuentre como partículas de hidróxido en las superficies y bordes de la caolinita o actuar, aún como un cemento” (7).

**3. Propiedades.** De acuerdo a la figura 2.2, “la condición no expansible de las capas 1:1, determinada principalmente por el desarrollo de enlaces de hidrógeno, desarrolla una superficie específica (superficie externa) muy baja, alrededor de 12-16 m<sup>2</sup>/g” (7).

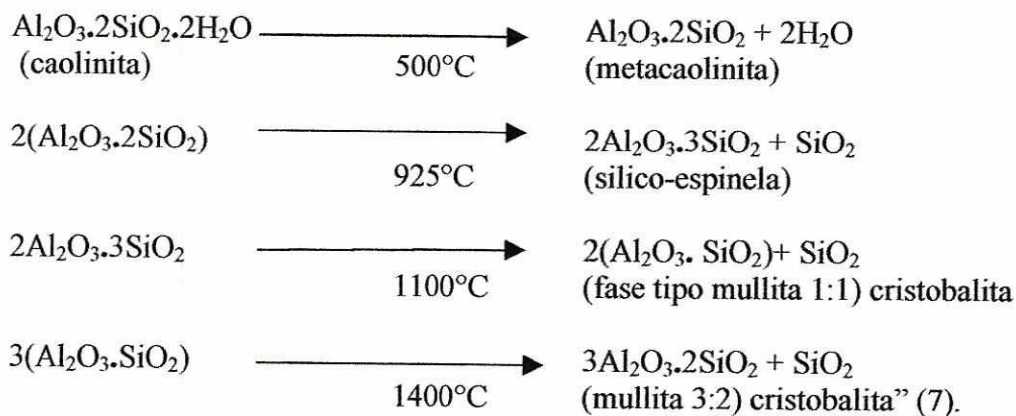
**4. Análisis térmico de caolín.** La figura 2.3 “muestra una curva típica de análisis térmico diferencial de una caolinita standard” (7). “La curva se caracteriza por una reacción endotérmica pronunciada, simétrica, en forma de V, que se inicia alrededor de 530°C y concluye alrededor de 680°C, con un máximo agudo entre 580-610°C” (7). “Alrededor de 950°C se produce un máximo exotérmico pronunciado” (7). “La reacción endotérmica se debe a la deshidroxilación, con producción de una fase semicristalina (metacaolinita)” (7). “Por variaciones intrínsecas de la caolinita, (p. ej. bajo grado de cristalinidad, reducido tamaño de partículas, etc.), la temperatura de los máximos se desplaza hacia valores inferiores con un ensanchamiento y asimetría de los picos” (7). “Si bien la reacción de deshidratación culmina con el máximo alrededor de 600°C, la deshidroxilación completa se alcanza sólo alrededor de 800°C” (7). “La reacción exotérmica se origina por la formación de una nueva fase mineral,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y mulita juntas, - o espinela- a partir de metacaolinita aunque existen algunas opiniones diferentes” (7). “Por ejemplo Brindley y Nakahira estiman que en ninguna fase de calentamiento de la caolinita se desarrolla  $\gamma$ -alúmina y que la substancia descrita como  $\gamma$ -alúmina, es una espinela con defectos estructurales, que dependen de la relación Si:Al” (7).

Figura 2.3

Curva de análisis térmico diferencial de una caolinita ordenada -caolinita T-. Pares termoelectrónicos de Pt-Pt/Rh; velocidad de calentamiento 10°C/min; sensibilidad



“Según estos autores, el calentamiento de la caolinita desarrolla las siguientes reacciones:



“Parece ser que a temperaturas demasiado bajas para la formación de cristobalita, la sílice permanece como sílice amorfa.”(7).

“En todo caso hay certidumbre de que la fase de metacaolinita, conserva una red residual (Planz y Muller-Heese)” (7). “Brindely y Nakahira lograron construir un modelo de metacaolinita con base a determinaciones de rayos X” (7). “Parece ser que la red Si-O

no sufre modificaciones substanciales excepto acentuación de distorsión tetraédrica; sin embargo, la red de aluminios sufre modificaciones muy profundas ya que, debido a la disminución de la cantidad de oxígeno disponible, éste adopta configuraciones tetraédricas” (7). “Tales tetraedros de aluminio comparten vértices, en lugar de aristas, como los octaedros” (7). “La estructura tiene desorden en la dirección del eje c” (7). “Contrariamente a su punto de vista inicial, estos mismos autores obtuvieron evidencias de que en efecto sobre 900°C la metacaolinita evoluciona hacia  $\gamma$ -alúmina” (7). “La reacción exotérmica alrededor de 950°C de la caolinita se debe a la formación de  $\gamma$ -alúmina, la cual, posteriormente recombinada con la sílice, origina mullita” (7). “Hay evidencia de que a temperaturas superiores se desarrolla una fase de cristobalita” (7).

### C. Arcillas Activadas

1. **Generalidades.** Como se mencionó en el capítulo anterior, el término de “arcilla activada” se utiliza en la industria, para referirse a aquellas que en estado bruto han sido tratadas física o químicamente, de tal manera que el producto final tenga capacidad adsorbente (9). En su estado natural poseen una pobre eficiencia adsorptiva y son sustancialmente inertes o imprácticas para usarlas dentro de la industria química (por lo menos, para brindar beneficios económicos) (4).

2. **Explicación de la capacidad adsorbente de la arcilla activada.** Como se mencionó anteriormente, las capas estructurales sucesivas de la caolinita se unen mediante puentes de hidrógeno con los átomos de oxígeno de la hoja de  $\text{SiO}_3$  siguiente (7). Los iones alcalinos y en menor grado los alcalinotérreos de las capas del mineral, tienen capacidad de ser hidratados, expandiendo así las diferentes láminas de silicato de aluminio (10).

Cuando se trata la caolinita con ácido, se intercambian primero todos los cationes situados entre las láminas de silicato de aluminio, cargadas negativamente (10). Por medio de un tratamiento más vigoroso, el ácido mineral ataca al cristal mismo y disuelve los iones de aluminio, hierro, calcio y magnesio, destruyendo el cristal en sus dos orillas (10). Sin entrar mucho en los detalles, se puede concluir que el tratamiento con ácido

aumenta la superficie de la caolinita y también forma una cierta cantidad de centros ácidos (10).

La actividad de la arcilla activada depende del tipo de ácido, su concentración, tiempo de la reacción, la temperatura de tratamiento y la calidad de la arcilla cruda (10).

**3. Ventajas de la arcilla activada.** Como se mencionó anteriormente, el tratamiento de la arcilla con ácido y bajo ciertas condiciones de temperatura, tiempo de reacción, etc., producen enormes ventajas al producto final (10).

Primero, la superficie de área del material inicial se incrementa en varios cientos por ciento (10).

Segundo, el proveer a la arcilla de centros ácidos por la formación de grupos de silanol y por la generación de caolín intercambiada con hidrógeno, proporcionan a la arcilla actividades catalíticas (10).

Tercero, la capacidad de intercambio iónico que está desde luego muy relacionada con la capacidad de intercambio iónico de la arcilla original (10).

Las características anteriores forman, junto con el tamaño de partícula, los cinco parámetros que influyen el poder de una arcilla activada. Entre ellas se encuentran:

1. capacidad de adsorción;
2. propiedades ácidas;
3. propiedades catalíticas;
4. capacidad de intercambio iónico;
5. distribución del tamaño de partícula (10).

**4. Uso de las arcillas activadas en la industria alimenticia.** “Las arcillas decolorantes en sí, ya se han usado por más de 100 años en la industria de refinación de aceites y grasas comestibles” (6). “Este sector sigue siendo el mercado más importante para las arcillas activada” (6). “La producción mundial cubre actualmente entre 60 y 70 millones de toneladas de aceites y grasas” (6). “Según pronósticos de buena fuente, se espera que aún aumentarán producción y demanda en las próximas décadas” (6). “De aquí podemos deducir la importante participación que la arcilla decolorante irá a

ocupar en el crecimiento de la población mundial” (6). “La mayor parte de los aceites y grasas crudos, tienen que someterse a un proceso de refinación para proporcionarles las propiedades de estabilidad necesarias para el consumo humano” (6). “De acuerdo a la tecnología actual, se conocen los procesos industriales de refinación alcalina, como la tradicional y la refinación física” (6). “La diferencia básica entre ellos consiste en el “como” eliminar los ácidos grasos libres del aceite” (6). Tal como se puede apreciar en la figura 2.4 (ver página siguiente, gráfica de flujos) “éstos se eliminan en el proceso alcalino mediante la adición de soluciones de soda cáustica y en el proceso físico por destilación” (6).

“Ambos procesos cumplen con la misma finalidad, el de proveer al mercado un producto que cumpla con la calidad de acuerdo a criterios internacionales, con mínima pigmentación, aceite inodoro e insípido, para ser usado como materia prima en muchas otras aplicaciones” (6). “Generalmente cada industria posee especificaciones típicas de calidad, que cumplen con las necesidades de su sector” (6).

#### **D. Obtención de aceites comestibles.**

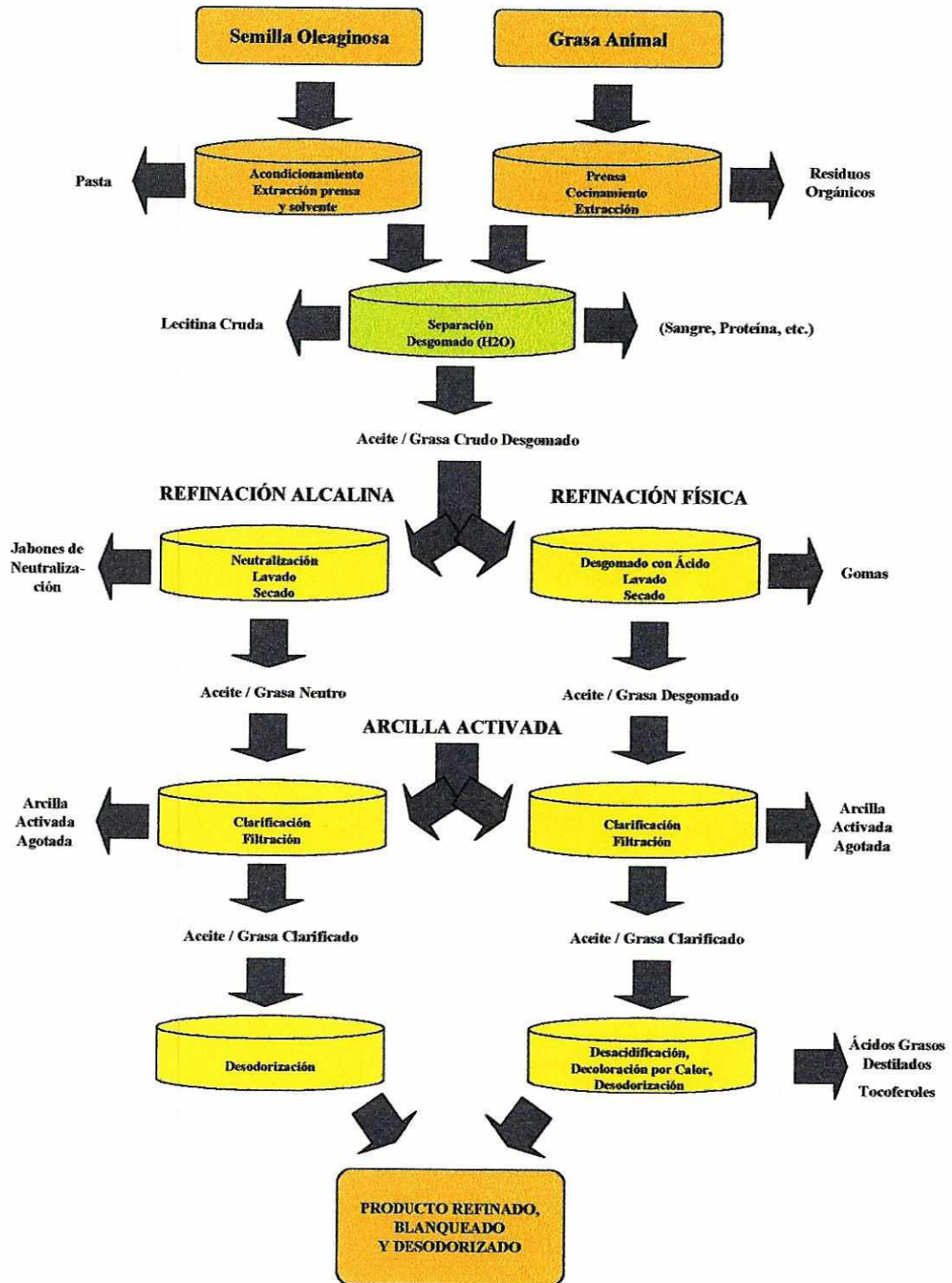
Existe una amplia gama de aplicaciones para las cuales pueden emplearse las arcillas activadas como material adsorbente. Como se estudió en el punto cuatro de la sección anterior, estas juegan un papel preponderante en la industria de producción de grasas y aceites comestibles. Dada la necesidad del mercado guatemalteco, la presente tesis busca determinar la eficiencia de las arcillas producidas para este tipo de industria.

1. **Componentes de los aceites crudos.** Para el desarrollo del estudio se utilizó como punto de referencia el aceite extraído de la semilla de girasol. Este puede obtenerse mecánicamente (es decir, con prensas o *expellers*), con solventes o mediante una combinación de extracción mecánica y solventes (11).

El aceite de girasol es un triglicérido de ácidos grasos mixtos. Esto quiere decir que existen varios tipos de ácidos grasos adheridos a una molécula de glicerina (11).

Figura 2.4

Diagrama de flujo para la obtención de aceites y grasas comestibles



a. **Contenido de ácidos grasos libres.** “Los ácidos carboxilo alifáticos con 18 átomos de carbono en sus cadenas, reaccionan en forma natural con glicerina y forman aceites o triglicéridos” (12)”. “La cadena alifática de los ácidos grasos puede ser saturada o insaturada” (12). “A medida que aumenta el grado de saturación se incrementa el punto de ebullición de las grasas y los aceites” (12). “Esta es la razón por la cual los aceites insaturados se presentan en forma líquida, mientras que los saturados son sólidos a temperatura ambiente” (12). “La hidrogenación convierte a los aceites insaturados en saturados en presencia de un catalizador de níquel” (12). “El origen del aceite, sea este obtenido de animales o vegetales, tiene gran importancia con relación a las propiedades del mismo” (12). “Además, el largo y las diferencias de las cadenas alifáticas de sus ácidos grasos pueden alterar fácilmente las características del aceite” (12).

“El contenido de triglicéridos de los aceites crudos es de 95%, el 5% restante lo componen impurezas no provenientes de la glicerina tales como fosfátidos, esteroides, tocoferoles, hidrocarburos, ácidos grasos libres, cetonas, pigmentos y en una proporción muy baja metales, tales como : hierro, cobre, níquel y arsénico (1)” (12).

“Aceites refinados con calidad, deben contener menos de 0.1% de FFA <sup>1</sup> (comúnmente entre 0.01 – 0.05% relacionado al ácido oleico)” (6). “El nivel de FFA en aceites crudos, depende mucho de su calidad” (6). “Es conocido que la calidad de un aceite se degrada con el incremento del FFA” (6). “Aceites crudos de buena calidad contienen menos del 5% de FFA y en la mayoría entre 0.5 – 3%” (6). “Aceites crudos con mas del 10% FFA son catalogados como fuera de especificaciones y generalmente no recuperables para consumo humano” (6). “Su refinación es normalmente más difícil y costosa” (6).

b. **Gomas (Fosfátidos).** “Estas sustancias naturales de las oleaginosas, son arrastradas e incorporadas al aceite crudo durante la fase de extracción (membranas, cáscaras)” (6). “Estas gomas son ésteres de diglicéridos (fosfátidos) y

---

<sup>1</sup> FFA proviene del inglés *Free Fatty Acids*, es decir, ácidos grasos libres.

deben separarse del aceite por afectar la durabilidad, el color y el sabor de un aceite refinado” (6). “Los aceites bien refinados deben contener máximo 5ppm de P (en común 1 – 3 ppm de P)” (6).

“En algunas oleaginosas, como la soya, el contenido de fosfátidos llega hasta el 2.5% cuando en lo general, el nivel es de 0.1 – 1.3%” (6).

“Los fosfátidos se forman mediante el ingreso de una sustancia orgánica, la cual es un derivado del ácido fosfórico, en lugar de un ácido graso proveniente de los triglicéridos” (12). “La lecitina es un ejemplo importante de fosfátidos o fosfolípidos” (12).

**c. Cuerpos coloridos y pigmentos.** “La mayoría de los triglicéridos, principal componente de los aceites y las grasas, son incoloros hasta ligeramente amarillentos” (6).

La intensa coloración presente en aceites crudos es mezcla de cuerpos coloridos y pigmentos (6). Entre los más importantes contamos a los carotenos y corotenoides (de color rojo-amarillento y rojo-oscuro) y la clorofila con sus derivados (colores verdosos) (6). Realmente el caroteno es un componente natural valioso por sus características antioxidantes y provitamínicas, habiéndose estudiado procesos sobre como recuperarlo (6). La clorofila es un agente de oxidación y tiene que eliminarse por su dominante color verde (6). Especificaciones rígidas exigen un máximo de 50ppb (=0.05ppm) (6).

**2. Proceso general para obtención de aceites.** El tratamiento de aceites en la industria alimenticia abarca aproximadamente siete etapas, entre estas se encuentran: desgomado, refinación alcalina o física, blanqueo, descerado, filtración y clarificación, desodorización e hidrogenación. Dependiendo del tipo de aceite y de las necesidades del fabricante, en el proceso anterior pueden variar algunas de las etapas mencionadas. En la Figura 2.4 se aprecia un diagrama general para la obtención de grasas y aceites comestibles. Esta sección hará referencia al aceite de girasol puesto que fue el que se utilizó para la fase experimental de la tesis.

a. **Desgomado.** Este es un proceso opcional y es utilizado para remover lecitina y materiales extraños que se encuentran presentes en el aceite de girasol crudo (11). Ciertas impurezas como fosfátidos, proteínas o fragmentos proteicos y sustancias mucilaginosas, son solubles en el aceite sólo en la forma anhidra (11). Las impurezas pueden precipitarse y ser removidas si son hidratadas (11). Los fosfátidos y sustancias mucilaginosas son agentes emulsificantes y en excesivas cantidades pueden incrementar la pérdida de neutralidad del aceite cuando este se refina en forma cáustica (11). Si el aceite va a refinarse física o con vapor, el contenido de fosfátidos y metales pro-oxidantes deben ser reducidos con el proceso de desgomado antes de que entre a la fase de refinado (11). El agua del desgomado reduce generalmente cerca del 90 por ciento del material fosfolípido (11). Existen, sin embargo, fosfátidos no hidratables que no reaccionan con agua y son removidos durante el refinamiento cáustico (11). Su presencia, sin embargo, tiende a incrementar la pérdida de neutralidad del aceite en los jabones de neutralización o *soapstock* (ver Figura 2.4) (11).

En el procesamiento de aceite de soya, la fase de desgomado es utilizada extensivamente para remover altos porcentajes de lecitina (11). Por el contrario, es antieconómico desgomar un aceite de girasol puesto que los porcentajes de lecitina son muy pequeños (11). Además, al remover la lecitina, el desgomado también eliminaría otros materiales extraños (11). Sin embargo, la cantidad removida es usualmente tan pequeña, que puede ser fácilmente eliminada durante el proceso de refinación alcalina (11). Si la compañía utiliza el sistema de refinado físico, (como el proceso de refinado al vapor), es necesario desgomar el aceite previo al refinado físico (11). El costo de equipo adicional, la mano de obra y las pérdidas de aceite, no justifican desgomar el aceite de girasol si se refina en forma alcalina (11).

b. **Refinación de aceites.** De acuerdo a Sarikaya, la refinación de aceites puede llevarse a cabo mediante dos métodos: el clásico (químico) o el físico (12). “En el método clásico, los ácidos grasos libres son quitados mediante el proceso de refinación alcalina, mientras que en el método físico son removidos mediante

destilación” (12). “Esta es la diferencia principal entre ambos métodos” (12). (Ver Figura 2.4.).

La Asociación Nacional de Aceite de Girasol (National Sunflower Oil Association), distingue también dos tipos de refinado: el químico o cáustico y el físico o método de refinación por vapor (11). El propósito del refinado es el de remover impurezas no glicéridas del aceite que consisten principalmente de ácidos grasos libres y cantidades significativas de sustancias mucilaginosas, fosfátidos, clorofila y cuerpos coloridos (11). El proceso de refinado remueve las impurezas no deseables en el aceite con el menor daño a los glicéridos, tocoferoles u otros antioxidantes naturales (11).

1) **Refinación química o cáustica.** Este método de refinamiento convierte los ácidos grasos libres a jabones aceitosos insolubles, remueve todas las sustancias que se volvieron insolubles durante la hidratación y elimina algunos de los cuerpos coloridos presentes en el aceite (11). Las reacciones son relativamente a baja temperatura permitiendo que el equipo de refinado sea esencialmente de hierro o acero dulce acero (11).

La tecnología del refinamiento cáustico está influenciada por:

- Selección apropiada del álcali para el proceso;
- Cantidad de álcali;
- Técnica de refinación utilizada para producir el grado de purificación deseado sin producir un exceso de saponificación del aceite neutral;
- Eficiencia de método de separación del aceite refinado con respecto a los jabones de neutralización o *soapstock* (11).

La mayor desventaja de este método de refinación es la pérdida de una pequeña porción del aceite neutral junto con los ácidos grasos libres como resultado de la saponificación (11). Esta pérdida puede ser minimizada utilizando una buena tecnología (11).

El aceite de girasol puede ser refinado por el método alcalino en forma batch o continua (11).

2) **Refinación física.** Este método de refinado es utilizado básicamente en aceites de bajo peso molecular como el de palma, coco, grasas animales y hasta cierto punto en aceite de girasol (11). Cobró nuevamente interés a “principios de los años ’70 cuando el proceso fue reintroducido a larga escala para refinar el aceite de palma en Malasia” (13). Ha sido utilizado en Europa para bajar el alto contenido de ácidos grasos libres en el aceite o grasa a un nivel de 0.8 – 0.5% (11). El aceite es luego refinado cáusticamente, blanqueado y deodorizado por vapor (11). Cadenas cortas de ácidos grasos, como las encontradas en el aceite de palma o coco son removidos muy fácilmente en el refinado físico (11). Con los aceites anteriores existe la posibilidad de disminuir un aceite con alto contenido de ácidos grasos hasta un 0.02 – 0.03% (11).

“En el caso de la refinación física, el pretratamiento del aceite y la eficiencia de la destilación son dos factores muy importantes que deben considerarse para garantizar productos de alta calidad” (13).

El objetivo en la refinación física o vapor consiste en reducir el contenido de los ácidos grasos libres, desodorizar completamente el aceite, operar con bajos costos sin tener que invertir en un método convencional de deodorización y recuperar los ácidos grasos libres del destilado (11).

Pruebas de laboratorio y en la industria han demostrado que la refinación física también puede ser utilizada como un sustituto de la refinación química o alcalina, no solamente para aceites con alto contenido de ácidos grasos libres como el de palma, sino también para aceites de bajos contenidos de ácidos grasos libres tales como soya, canola, maíz y girasol (13).

La refinación física de los aceites comestibles ha sido y parece que seguirá siendo un punto interesante de discusiones (13). Hasta hoy la refinación de los aceites comestibles es, en la gran mayoría de los casos, a través de un proceso de cuatro etapas, en el cual la desacidificación o neutralización se realiza en el segundo paso por medio de un álcali, cosa que en el proceso de refinación física acontece en la última fase sin la ayuda de reactivos químicos (13). Este último punto es uno de los aspectos más relevantes y que habla en favor de la refinación física (13). En la refinación química o alcalina se generan

los jabones de neutralización o *soapstok*, mezcla de sales de sodio con ácidos grasos, aceite neutralizado, agua, álcali no usado y otros compuestos resultantes de la reacción del hidróxido de sodio con las diversas impurezas del aceite, con el consiguiente problema de la contaminación ambiental al tener que deshacerse de estos jabones o del flujo de desperdicios del sistema de procesamiento de los mismos (13).

En este tipo de proceso las arcillas activadas juegan un papel muy importante en la calidad de los aceites como producto terminado (13).

c. **Blanqueo.** El blanqueo por absorción es utilizado para mejorar el color del aceite, remover impurezas como jabones y catalizadores tóxicos, y para remover compuestos metálicos junto con pro-oxidantes (11). El blanqueo mejora el color del aceite removiendo los pigmentos que están disueltos en éste o presentes en forma de partículas coloidales dispersas (11). Si la clorofila no se extrae el aceite final poseerá una apariencia verdosa (11). Las tierras ácidas o arcillas activadas son utilizadas para obtener una buena remoción de clorofila (11).

El blanqueo también remueve impurezas (como restos de jabón y catalizadores venenosos) que se han quedado en el aceite después del refinado (11). El jabón y los catalizadores venenosos interfieren en la etapa de hidrogenación del aceite (11).

d. **Descerado.** El propósito del descerado es la remoción de los tipos cerosos de los constituyentes no aceitosos que no pudieron ser removidos ni por el método de refinado químico o el desgomado de método físico (11). Existen varios métodos que pueden ser utilizados para descerar aceites como lo es el método batch u otros tipos de métodos continuos (11).

e. **Filtración y clarificación.** Este proceso es utilizado para remover los materiales de tipo sólidos ajenos al aceite (11).

f. **Desodorización.** Esta es la última etapa en el procesamiento de los aceites para que sean comestibles (11). Se lleva a cabo con destilación al vapor a altas temperaturas y alto vacío (11). El aceite de girasol posee excelente aroma y

sabor suave cuando se desodoriza apropiadamente, inclusive no contiene olor cuando se calienta hasta los 177°C (11).

La desodorización reduce el contenido de ácidos grasos libres, sabores y compuestos olorosos, esteroides, pigmentos y destruye cualquier peróxido que se encuentre presente (11). Los compuestos que producen el sabor y olor en el aceite son aldehídos, cetonas, alcoholes e hidrocarburos, que aún a bajas concentraciones pueden ser detectados mediante el gusto y el olfato (11). La cantidad de componentes no deseables en el aceite es usualmente menor al 0.1% (11). Sin embargo, muchos compuestos con olor y sabor pueden ser detectados por los sentidos del olfato y gusto a extremos muy difíciles de ser medidos químicamente (11). El proceso de refinado anterior imparte características de olor provenientes de las tierras de blanqueo o arcillas activadas al igual que la hidrogenación típica con un olor metálico (11).

**g. Hidrogenación.** Esta se utiliza para convertir el aceite vegetal líquido a grasas plásticas semi-sólidas que se usan en una variedad de productos engordantes como margarina, grasas para fritura y como huésped de grasas especiales (mantequilla de maní, estabilizadores y emulsificadores) (11). La composición de la grasa hidrogenada, o parcialmente hidrogenada, se ve afectada por la composición de ácidos grasos del aceite original así como las condiciones de hidrogenación y la amplitud del proceso (11).

### **3. Propiedades de la arcilla activada en el procesamiento de aceites.**

**a. Distribución del tamaño de partícula.** Esta particularidad es de mucha importancia para los técnicos de las plantas de procesamiento de aceites (10). Durante la fase de filtración (ver Figura 2.4), el tamaño de partícula influye en forma relevante para la eficiencia de esta etapa (10). Por un lado, al consumidor le interesa la alta capacidad de adsorción de productos indeseables, lo que significa una alta superficie de área y partículas muy finas en la arcilla (10). Por otro lado, cuanto más fi-

nas las partículas, más problemas presentarán al separarlas del aceite (10). Al mismo tiempo, la retención de aceite aumenta con los finos (10).

De acuerdo a un estudio realizado por la Compañía Química Sumex, S.A. de C.V. se demostró la relación entre aceite retenido y tiempo de filtración (10). En los resultados se puede ver que al aumentar los finos se obtiene mejor color final que con una arcilla con más gruesos (10). Por el otro lado, se ve que la retención del aceite es aproximadamente 40% superior para la arcilla más fina (10).

**b. Otros.** Además de la distribución de partículas, existen otros factores que influyen en la eficiencia de una arcilla al utilizarse en el procesamiento de aceites (10). Estos otros factores son: intensidad de la activación, humedad de la arcilla, cantidad de arcilla usada e impurezas del aceite (10).

#### **E. Fabricación de arcilla activada.**

**1. Métodos de fabricación.** Existen básicamente dos métodos para la activación de arcillas (8). El proceso convencional, es decir, el húmedo, comprende las etapas de hacer reaccionar la arcilla con ácido sulfúrico, usualmente ácido diluido, para convertir parte de la arcilla mencionada en forma de sales solubles y luego lavar con agua todos los materiales resultantes solubles de los productos de reacción ácido-arcilla; del residuo del lavado se obtiene el producto final que es de composición química diferente que el de la arcilla original puesto que una porción de dicha arcilla fue removido en la fase de lavado (8). El segundo método es el seco. En éste la arcilla reacciona con ácido sulfúrico y luego la mezcla ácido-arcilla es calcinada para descomponer los productos de la reacción solubles en agua, estos últimos corresponden substancialmente a aquellos lavados en el proceso húmedo; la mezcla final es prácticamente de la misma composición química que la arcilla original pero con una actividad notablemente mejor (8). De acuerdo a lo anterior podemos concluir que la principal diferencia entre ambos métodos es que el húmedo involucra una fase de lavado del producto y el seco no requiere de esta para remover los materiales solubles de la arcilla provenientes de la reacción (8). La evolución del método húmedo dio origen al seco.

La eficiencia y las propiedades del producto final son gobernadas por el método que se utilice para activar la arcilla (14, 15).

La mayoría de tecnologías desarrolladas hasta la fecha buscan un método que concilie economía y eficiencia del proceso (14). Gran parte de la preparación de la arcilla se deriva del costo del ácido. A menor utilización de ácido, se reduce el costo del producto activado (9). En la mayoría de arcillas, la actividad aumenta en la medida en que se utilice más ácido para su fabricación (9). Existen tipos de montmorillonita que se activarían a un grado deseado pero a costa de una prohibitiva cantidad de ácido sulfúrico (9).

Los métodos de fabricación pueden ser de tipo batch o continuos. La mayoría de procesos son de tipo batch. Lee, et al, desarrollaron métodos de activación continuos (16).

2. **Proceso de fabricación.** De acuerdo a una investigación exhaustiva en patentes que datan desde 1900 - 1970, se pueden establecer tres etapas generales para la activación de una arcilla sin importar el tipo de método (húmedo o seco). Estas son: mezcla ácido-arcilla, activación y obtención de producto final mediante método seco o húmedo.

a. **Mezcla ácido-arcilla.** En un principio, la pasta de ácido-arcilla para procesos húmedos se formaba con la adición de agua al mineral pulverizado hasta formar una mezcla espesa a la que se le añadía ácido. Posteriormente se calentaba la mezcla para ser activada. Bajo este sistema mucho del material disperso en el agua se perdía durante el lavado del producto final (15).

En búsquedas de optimizar la recuperación de producto activado, todas las patentes desarrolladas a partir aproximadamente de los años cincuenta, comenzaron a pelletizar la arcilla cruda con agua antes de contactarla con ácido. Actualmente, la mayoría de los procesos de fabricación de arcillas realiza directamente la mezcla ácido-arcilla a una moldeabilidad adecuada para poder extruir la pasta y formar pellets que son activados posteriormente. El pelletizado permitió que la arcilla estuviera en forma compacta logrando una menor pérdida de producto en la fase de lavado (método húmedo) y facilidad

de manejo (método seco). Con el pelletizado, el método húmedo se vio mayormente beneficiado pues el lavado del producto se podía hacer por simple decantación evitando lo engorroso del filtrado. La pelletización de la mezcla propició el nacimiento del método seco, una activación más homogénea del producto con la mezcla ácido-arcilla desde el principio (15), y además, la formación de masas de tamaños distintos de acuerdo a las necesidades del mercado (23).

Generalmente se puede utilizar ácido sulfúrico o clorhídrico <sup>2</sup> para el proceso de activación; el ácido sulfúrico es el más recomendable puesto que el clorhídrico puede provocar problemas en cuanto al manejo y costo elevado de los materiales de construcción de equipos (14). La cantidad de ácido o dosis varían de acuerdo al tipo de arcilla utilizado<sup>3</sup> y el grado de activación requerido por el producto final. Usualmente las dosis se expresan en porcentajes y se definen como la masa de 100% de ácido por masa de materia libre de volátiles (*volatile free, V.F.*) de una muestra de arcilla cruda (15). La materia volátil (*volatile matter, V.M.*) se define como el porcentaje total de material removido de una muestra de arcilla cruda por calentamiento constante a 926°C (1700°F) y la materia libre de volátiles (*volatile free, V.F.*) es la masa constante de la arcilla alcanzado a esta misma temperatura (15). Las dosis más comunes varían entre el 30 – 100%. De acuerdo a Mickelson, la cantidad de ácido es función de la extrudabilidad; para caolines

---

<sup>2</sup> Existen ciertas tecnologías que sugieren combinar con los ácidos sulfúrico o clorhídrico otro(s) distinto(s) para optimizar el rendimiento en la activación de la arcilla. Un ejemplo de lo anterior es la combinación de ácido sulfúrico, clorhídrico y fosfórico conteniendo compuestos florados. (**U.S. Patent 2,903, 434; U.S. Patent 2,981,697**). Bond, et al, ha logrado activar la arcilla tostándola en conjunto con sales de ácidos fuertes y bases débiles (**U.S. Patent 2,582,956**). La aplicación de estos métodos se verá influenciada por el tipo de arcilla y, los objetivos y recursos con que cuenta el fabricante.

<sup>3</sup> Cuando las arcillas contienen alto contenido de metales alcalinotérreos, como el calcio y el magnesio, hierro y alúmina, debe utilizarse una mayor cantidad o concentración de ácido. Así mismo, cuando ésta tenga un alto contenido de humedad. (**U.S. Patent 2,892,800**).

varía entre el 30 - 40% del V.M, es decir, masa de líquido por masa de arcilla seca para evitar la adición de agua (15). De acuerdo a Wesley, los mejores resultados para extrusión del material se logran con dosis de ácido entre el 30 y 65%. En caso de dosis bajas de ácido, es necesario adicionar agua para ajustar la pasta a la extrudabilidad deseada (17). En forma de resumen podemos decir que con menores cantidades de ácido es necesario aumentar la tasa agua-ácido para lograr una plasticidad óptima de trabajo para extrusión de la mezcla (17). Una dosis de ácido sulfúrico del 130%, representa la cantidad teórica que necesitaría el caolín para reaccionar totalmente con éste (17). En las dosis muy altas de ácido, por ejemplo, del 90% en adelante, las mezclas ácido arcilla se vuelven muy líquidas y poco densas para ser extruidas.

**b. Activación.** Esta parte del proceso se conoce mejor como añejamiento. Consiste básicamente en mantener el ácido sulfúrico en íntimo contacto con la arcilla, a un determinado tiempo y temperatura, para promover la reacción entre ellos (18).

El íntimo contacto entre ácido y arcilla se puede llevar a cabo de varias formas. Los pellets pueden ser añejados en la presencia de un (I) hidrocarburo líquido (no reactivo con ácido sulfúrico), como el aceite liviano (por ejemplo, kerosene), entre los 121 - 204°C (250 - 400°F) o más, pero siempre por debajo de la temperatura de descomposición del ácido sulfúrico y mantenerlos en ese baño de aceite por suficiente tiempo para asegurar la reacción completa entre el ácido y los componentes de la arcilla (22). En otros experimentos el añejamiento se ha realizado en (II) aire a temperaturas de 93 - 316°C (200 - 600°F); a puro vapor a temperaturas entre los 121 - 177°C (250 - 350°F); y en aire saturado con vapor a temperaturas de bulbo seco de 88 - 99°C (90 - 210°F) y bulbo húmedo de 121 - 177°C (250 - 350°F) (22).

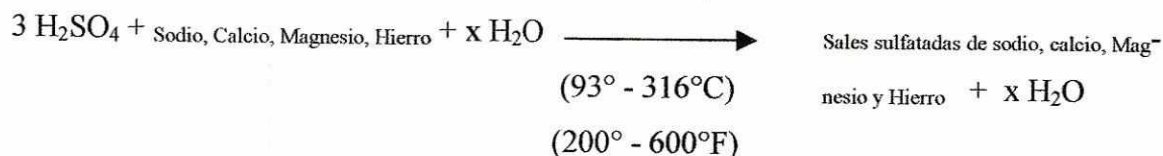
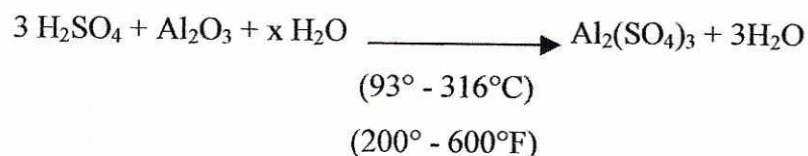
Así como cada una de las técnicas anteriores provee de ciertas características al producto final, cada una de ellas involucra una problemática particular. (I) La tecnología de añejamiento con aceite dota al producto de una dureza inigualable (8), ahora bien, pese al alto rendimiento del aceite con el uso de antioxidantes, hay problemas en su disposición final para hacer el proceso ambientalmente compatible. (II) En el caso del añeja-

miento en aire, el control de la temperatura se torna difícil (23). Mientras procede la reacción ácido arcilla (altamente exotérmica), tiende a aumentarse la razón de la reacción formándose “puntos o zonas calientes” que generan a su vez razones de reacción más altas y por lo tanto se eleva aún más la temperatura (23). Green, Allegrini y Westfield proponen introducir un material inerte al ácido sulfúrico en esta etapa del proceso, por ejemplo: arena sílica limpia (con bajo contenido de hierro) y de menor tamaño que los pellets para poderlos separar al final por simple cernido. La arena previene el crecimiento de puntos calientes dentro del sistema permitiendo un mejor control de la temperatura, reduce el tiempo de añejamiento (probablemente porque existe una mejor transferencia de calor) y previene el contacto de los pellets con el medio ambiente circundante hasta cierto grado (23). Esta novedosa técnica de Greene, et al, desarrolló el añejamiento con aire restringido donde se reducen los tiempos de activación y permite un fácil control de la temperatura (23). Cuando el producto se encuentra aislado del medio ambiente circundante, los cambios de humedad en éste se minimizan (factor que influye seriamente en la dureza del producto final) y se obtiene como resultado un pellet de gran dureza (23). Esta es la razón por la cual el añejamiento en aceite, aire, vapor y aire saturado con vapor son tan importantes, puesto que de ellos depende en gran parte la dureza del producto final (18).

Para añejar la arcilla, tanto el medio como la temperatura, el tiempo y la concentración de ácido, son variables determinantes para obtener un pellet con dureza y actividad apropiada (17). Las temperaturas óptimas de añejamiento en aire son entre los 104 y 204°C (220 y 400°F), con tiempos de 1 – 24 horas. Mickelson propone que a un envejecimiento prolongado (reposo), es decir, de 4 – 24 horas, el endurecimiento del pellet es cada vez mayor (15). Los tiempos que se requieren dependen de la temperatura utilizada (teóricamente a mayor temperatura menor tiempo de activación). Cuando las temperaturas de añejamiento son muy altas la reacción ácido – arcilla procede muy rápida y el producto obtenido es muy suave. Si el añejamiento se realiza en el líquido de hidrocarburos, este debe estar acondicionado para aumentar las propiedades de dureza del producto (17). En cuanto a la concentración del ácido, Geogre Taipale ha sugerido que a mayores tem-

peraturas y presiones de activación, la concentración puede ser menor puesto que existe una mayor penetración de los ácidos en la molécula de la arcilla (19).

Las reacciones químicas que se producen en esta etapa del proceso son las siguientes:



El ácido sulfúrico reacciona con los átomos de aluminio y oxígeno en la arcilla durante en período de envejecimiento para formar sulfato de aluminio; hidratos de sulfato de aluminio; agua y sales sulfatadas de sodio, calcio, magnesio y hierro.

### c. Obtención de producto final: método húmedo o seco.

1) **Método húmedo.** Al finalizar la activación o añejamiento (es decir, cuando la reacción entre el ácido y la arcilla ha concluido) el proceso húmedo se caracteriza por lavar los pellets para eliminar los restos de ácido y las sales producidas durante la reacción, entre ellas: sulfato de aluminio y sales solubles de metales como calcio, sodio y hierro (15). Finalmente el producto es secado y pulverizado (20). La arcilla activada que se obtiene con este método es de composición química diferente que la arcilla original puesto que parte del contenido de alúmina y los compuestos solubles en ácido (como hierro y compuestos alcalinometálicos) son extraídos en la fase de lavado.

La etapa más crítica del método húmedo es el lavado de la arcilla activada. Este debe hacerse con agua desmineralizada para evitar la adición de metales pesados al producto terminado y la disminución de la activación de la arcilla (19). La arcilla puede separarse por filtración o decantación (dependiendo si fue activada en forma semi-pastosa o en pellet) pero debe ser sometida a varios lavados hasta que el pH del agua de lavado sea

neutral (pH 7) (9). Entre las desventajas del lavado, además de la dificultad en la filtración o decantación, está la disposición de un efluente líquido sumamente ácido con alto contenido de sales de metales pesados que para ser vertido al efluente de aguas servidas debe neutralizarse primero (esto incrementa el costo del proceso).

El producto ya lavado es secado entre los 100 y 150°C por un período de 2 – 8h hasta alcanzar un contenido de humedad del 5% en masa de arcilla (9), o bien, una cantidad de materia volátil (*V.M.*) del 10 – 15% (15).

Para la obtención del producto final, el método húmedo no involucra ninguna reacción química.

2) **Método seco.** Cuando el envejecimiento ha finalizado, este método calcina la mezcla para descomponer los sulfatos metálicos y otros materiales volátiles presentes (21), es decir, se eliminan los productos solubles en agua provenientes de la reacción (8). A diferencia del método húmedo, en el seco la composición química del producto final es sustancialmente la misma que la inicial, pero con acentuada actividad (8) y el contenido de alúmina permanece prácticamente intacto (21).

Para este método la calcinación del producto es la etapa más importante. Las temperaturas de trabajo oscilan entre los 482 - 871°C (900° - 1600°F), durante un período no mayor a 1h. A temperaturas menores a los 482°C (900°F), la desulfatización (i.e. descomposición del sulfato de aluminio y otras sales sulfatadas) es incompleta<sup>4</sup> y, a mayores a los 871°C (1600°F), la capacidad adsorptiva de la arcilla disminuye puesto que se reduce el área superficial del producto final (a mayor superficie de área, mayor actividad de la arcilla) (17, 23). Una calcinación prolongada causaría serios efectos en el producto (18).

La de-sulfonización se puede realizarse de varias maneras pero no necesariamente con los mismos resultados (22). Talvenheim argumenta que la forma en que se lleva a cabo esta etapa es muy importante desde el punto de vista de las propiedades finales físicas de la arcilla y ha propuesto la utilización de un agente reductor para hacer más efecti-

---

<sup>4</sup> La temperatura de descomposición del sulfato de aluminio oscila aproximadamente entre los 770 - 788°C (1418° - 1450°F). (U.S. Patent 2,988,519).

va esta etapa (22). Entre los más utilizados se encuentran el hidrógeno, monóxido de carbono, azufre, amonio y metano (22). Cada uno de los anteriores resultan buenos dentro de ciertos rangos de temperatura (22). En términos generales, cuando se desulfata a bajas temperaturas se necesita mayor cantidad de agente reductor en el flujo de aire o atmósfera circundante (vapor, aire saturado con vapor, etc.) (22). Si no se utilizara un agente reductor, la desulfatación térmica no procedería a una razón apropiada por debajo de los 816°C (1500°F) y al incrementar la temperatura existiría dificultad en su control, puesto que existe la posibilidad de inducir una reacción exotérmica (como una transformación del cristal) desencadenada a estas altas temperaturas (22). En forma de resumen: la desulfatación puede llevarse a cabo a elevadas temperaturas en ausencia de agentes reductores, o bien, en presencia de un agente reductor a bajas temperaturas (22).

Robinson desarrolló una novedosa tecnología en la que la descomposición de los sulfatos se lleva a cabo a temperaturas más bajas que las normales, mediante la incorporación de pequeñas cantidades de material carbonoso (líquido, semi-sólido o sólido) en el pellet. La razón de este comportamiento no se ha logrado entender a profundidad (18). Una ejemplificación de lo que sucede se presenta en la siguiente reacción:



Es importante saber que, además de la anterior, un sinnúmero de reacciones más son las responsables en la reducción de la temperatura (18).

En un principio, la adición de materiales carbonosos en el pellet se hizo con el objeto de crear cavidades o lugares vacíos para aumentar su porosidad (con esto el área de superficie de contacto) (17). Usualmente se utilizaban materiales combustibles que una vez incinerados dejaran vacíos los lugares ocupados por ellos (por ejemplo: carbón, aserrín, etc.) (17). El descubrimiento de Robinson, por el contrario, no desea que exista la combustión de la materia carbonosa y sugiere la calcinación del pellet en una atmósfera inerte (como nitrógeno) (18).

El método seco produce cambios en la estructura de la arcilla siguiendo aproximadamente el siguiente comportamiento:

- En la calcinación, el sulfato de aluminio se descompone para formar óxido de aluminio y óxidos de azufre, el último en estado gaseoso. La reacción que se produce es la siguiente:



- Cuando se utiliza un agente, la reacción para reducir el  $\text{SO}_3$  supe por lo menos una parte del calor requerido para la descomposición posterior del sulfato de aluminio (22). Un ejemplo de esta es el siguiente:



- En cuanto a la composición, el producto final es equivalente a la arcilla inicial. En el proceso seco simplemente se efectúa la remoción de los óxidos de aluminio del caolín durante la reacción con ácido y, con la subsecuente calcinación, la redeposición de estos a su estado inicial (23).

3. **Características de una arcilla para su activación.** Aparentemente, mientras aumenta el contenido de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), más ácido debe ser utilizado para alcanzar la mejor eficiencia (24). En principio no todas las arcillas son buenas para activarse. Como se mencionó en la sección E. 1., mucho del costo de preparación de la arcilla se deriva del costo del ácido y en la mayoría de los casos la actividad de las arcillas aumenta directamente en la medida de un aumento en la cantidad de ácido. Existen ciertos tipos de arcilla que necesitarían un exceso en la cantidad de ácido para lograr el grado de activación deseado, lo que convierte al proceso en antieconómico (9).

Se podría pensar que el análisis químico de este tipo de rocas puedan proporcionar más información sobre su comportamiento; sin embargo, esto no determinaría su aptitud e idoneidad para la activación si no se acompaña de un estudio de las propiedades físicas del material (25).

Cualquier método para fabricar arcillas poseerá condiciones específicas experimentales de acuerdo a:

- Características propias del material.
- Intensidad de tratamiento y grado de activación deseado: Depende del volumen de ácido empleado, temperatura, tiempo y, en menor relación, con la presión.(26) Una

sobredosificación de los factores anteriores provocaría la descomposición del producto ya formado (26); por ejemplo, a mayor cantidad de ácido sulfúrico utilizado, existe una variación correspondiente en la eficiencia de clarificación de aceites pero llega un punto en donde, si se adiciona más ácido del necesario, ésta comienza a declinar (24).

- Experimentos conducidos en laboratorios o en escala semi-comercial: Este determina factores puntuales que marca la diferencia entre todas las tecnologías existentes.

### III. JUSTIFICACIÓN

La arcilla activada es un agente adsorbente-decolorante, de bajo costo, que se utiliza para la clarificación de aceites comestibles y otras aplicaciones como catalizador para craking de petróleo, etc. Hasta el momento, Guatemala no posee ninguna empresa que fabrique este producto. La situación está obligando a importar continuamente el producto, incrementando sus costos y desfavoreciendo a la economía nacional. El desarrollo de una ingeniería básica que permita la utilización y transformación de las materias primas nacionales, repercutirá en el mejoramiento y beneficio económico guatemalteco y además, solventará nuestras propias necesidades de mercado a un costo relativamente bajo.

La empresa "Sales, Ácidos y Solventes, S.A." está interesada en el presente estudio, tanto para producir arcillas activadas como para obtener sulfato de aluminio como subproducto del proceso. Actualmente cuentan con toda la infraestructura necesaria para montar la línea de producción pero necesitan establecer las condiciones y etapas del mismo. La tecnología a desarrollar va adecuarse a las necesidades de la empresa.

## IV. OBJETIVOS

### A. Generales

- Desarrollo de una ingeniería básica para producir industrialmente arcillas activadas y sulfato de aluminio a partir de mineral nacional (caolín) para la empresa “Sales, Ácidos y Solventes, S.A.”.
- Establecer un método experimental que permita activar la arcilla (caolín) de acuerdo a las condiciones más favorables para el futuro fabricante, es decir, en base a condiciones experimentales, equipos y costos de producción.

### B. Específicos

- Describir el proceso, desarrollar un diagrama de flujo, investigar los equipos y materiales de construcción, balances de materia y energía, para la producción de arcillas de acuerdo a los factores encontrados a nivel experimental (es decir, rangos de temperatura y cantidad de ácido sulfúrico en los cuales se lograría obtener un buen rendimiento de capacidad decolorante en la arcilla).
- Recuperar sulfato de aluminio del proceso como un subproducto de este.
- Determinar la calidad del producto final mediante el análisis de la capacidad de adsorción de las arcillas mediante métodos convencionales; comparando el producto obtenido con “arcillas activadas Tonsil”, elaboradas en México por “Química Sumex, S.A. de C.V.” (6) y en base a ello establecer la calidad del producto.

## **V. PROBLEMA A RESOLVER**

Hasta la fecha no existe en Guatemala ninguna industria que produzca arcillas activadas. Estas son exportadas desde México u otros países a un costo relativamente elevado. Con el presente estudio se logrará introducir en el mercado un producto nacional, que solvete nuestras propias necesidades de mercado a un costo de producción relativamente bajo. Además, se buscará el aprovechamiento total de los subproductos generados (esto es, sulfato de aluminio) que convierte al proceso en una tecnología ambientalmente compatible.

## VI. METODOLOGÍA

### A. Desarrollo y diseño del proceso

El modelo profesional incluye seis fases, dentro de esta sección, que serán claves para alcanzar los objetivos planteados.

1. **Fase experimental.** Tiene como finalidad fabricar la arcilla activada simulando las condiciones del proceso productivo; establecer el rendimiento del subproducto (sulfato de aluminio) y, finalmente, evaluar el grado de actividad de la arcilla.

#### a. Activación de arcilla.

##### 1) Reactivos.

- Caolín.
- Ácido sulfúrico concentrado.
- Agua desmineralizada.

##### 2) Procedimiento.

1. Determinar el V.F. de la arcilla (del inglés *volatile free*, o bien, la masa de arcilla que se alcanza después de calentar el material a 927°C (1700°F) hasta que llegue a masa constante).
2. En base al V.F. de la arcilla calcular dosis de ácido sulfúrico del 60, 70, 80, 90 y 100%. Cada dosis se define como la masa de 100% de ácido por masa V.F. (libre de materia volátil) de arcilla expresado en una base porcentual (23).
3. (Hacer el experimento en duplicado). Activar la arcilla a cinco diferentes temperaturas dentro del rango óptimo de activación, es decir, a 104, 132, 160, 188 y 210°C. En cada temperatura deberán cocinarse cinco muestras de 15g cada una a las dosis de ácido determinadas en el punto 2. Para lograr la moldeabilidad o

plasticidad adecuada de la mezcla se agrega agua destilada. El tiempo de exposición es de dos horas. Para esta operación utilice un crisol.

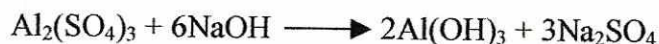
4. Finalizado el tiempo de activación, debe trasvasarse el producto a un beaker y lavarse con 150 ml de agua desmineralizada (es muy importante utilizar este tipo de agua puesto que evita la adición de partículas como calcio, magnesio, óxidos, etc. al producto activado). Hay que esperar aproximadamente 45min para que el material sedimente y sea más fácil su decantación. Durante este tiempo puede determinarse la curva de sedimentación del material durante un lapso de 18min en intervalos de tiempo de 2min cada uno (sólo es necesario anotar el volumen de producto que ha sedimentado en el beaker). Los datos obtenidos pueden ser útiles para el diseño de equipo.
5. Decantar sólo 100ml de agua de lavado a través de un embudo conectado al vacío. El papel filtro o tela que se utilice debe ser el mismo que se coloque en el filtro prensa del proceso industrial. Esta operación debe efectuarse con mucho cuidado para que el material sedimentado no se derrame sobre el papel filtro, de lo contrario, aumentarán mucho los tiempos de enjuague posteriores.
6. El lavado debe repetirse hasta completar tres y observando las precauciones mencionadas en el punto 5. Después de la primera decantación, el beaker que contiene el producto se afora nuevamente hasta completar 150ml. Decantar 100ml. Al finalizar los tres lavados el volumen total aproximado de filtrado es de 350ml. Éste último debe guardarse en recipientes de polietileno para analizarle posteriormente la cantidad de sulfato de aluminio que el proceso genera como subproducto.
7. En la última decantación el sedimento se vierte sobre el papel filtro o malla permitiendo su recuperación completa. Es recomendable dejar el material 30min sobre el embudo bajo la acción del vacío para remover la mayor humedad posible.
8. Trasladar la arcilla activada a vidrio reloj (debidamente rotulado indicando temperatura y concentración del producto) para secado final. Calentar las muestras en horno entre 90 y 100°C durante 3h. Debe procurarse no exceder la temperatura

mínima de activación (es decir, 104°C). Cuando el tiempo de exposición se complete, el producto seco y aún caliente debe homogenizarse a un tamaño de partícula deseado (de preferencia 60µm). Finalmente se guarda en bolsas de polietileno herméticas.

**b. Análisis de la cantidad de sulfato de aluminio en el agua de lavado (subproducto del proceso).**

**1) Determinación de sulfatos y alúmina combinada.** Las sales de aluminio tienen una reacción ácida a la fenoftaleína, son completamente disociadas en soluciones calientes y reaccionan rápidamente con los álcalis formando sales neutras de esos álcalis. El punto final de la titulación es indicado por el color rosado producido por la fenoftaleína con un exceso de álcali. De la cantidad de solución cáustica requerida como titulante se calcula el porcentaje de alúmina combinada y de sulfatos.

La titulación se lleva a cabo de acuerdo con la siguiente ecuación:



**(a) Reactivos.**

- Solución de hidróxido de sodio 0.5N.
- Solución indicadora de fenoftaleína al 0.1% en etanol.

**(b) Procedimiento.**

1. Determinar la densidad de la solución de agua de lavado.
2. Colocar 1ml de esta solución en un matraz Erlenmeyer y agregar 100ml de agua destilada y tres gotas de solución indicadora de fenoftaleína.
3. La muestra es sometida a calentamiento, hasta ebullición y se comienza la titulación de la misma con la solución de hidróxido de sodio. Cuando la solución presente una coloración rosada tenue, debe someterse nuevamente a ebullición y una vez alcanzada ésta, se notará que la coloración ha desaparecido.

4. Continuar con la titulación hasta que aparezca nuevamente la coloración rosada. Otra vez la solución se somete a ebullición y si la coloración persiste durante un minuto se considerará determinada la valoración, de lo contrario se continúa con la titulación repitiendo la operación de calentamiento.

**(c) Cálculos para determinación de alúmina combinada.**

$$\% \text{ Alúmina combinada} = (V * N * 1.7) / P.M.$$

Donde:

- V = Volumen en mililitros de la solución de hidróxido de sodio empleados en la titulación.
- N = Normalidad de la solución de hidróxido de sodio empleada en la titulación.
- P.M. = Masa en gramos de la muestra analizada.

**(d) Cálculos para determinación de sulfatos (%).**

$$\% \text{ SO}_4 = (V * N * 4.8) / P.M.$$

2) **Determinación de alúmina libre o ácido libre.** El procedimiento se basa en el hecho de que un exceso de fluoruro de potasio neutro a la fenoftaleína, descompone las sales de sulfato de aluminio en solución formando dos compuestos estables. Estos tienen una reacción neutra a la fenoftaleína mientras que el ácido libre permanece inalterado. El precipitado formado con el fluoruro de potasio es insoluble en un exceso de reactivo y no es atacado apreciablemente por ácidos o álcalis.

La determinación se lleva a cabo de acuerdo con las siguientes reacciones:



**(a) Reactivos.**

- Solución de hidróxido de sodio 0.5N.
- Solución de ácido sulfúrico 0.5N.

- Solución de fluoruro de potasio al 50%, neutro a la fenoftaleína.
- Solución indicadora de fenoftaleína al 0.1% en etanol.

**(b) Procedimiento.**

1. Determinar la densidad de la solución de agua de lavado.
2. Colocar 1ml de esta solución en un matraz Erlenmeyer , 5ml de ácido sulfúrico 0.5N y agregar 100ml de agua destilada.
3. Someter a ebullición durante 3min la muestra y enfriarla a temperatura ambiente. Agregar 5ml de la solución de fluoruro de potasio al 50%, para precipitar todo el sulfato de aluminio en forma de una sal doble de fluoruro de aluminio y potasio.
4. El ácido sulfúrico residual se titula con la solución de hidróxido de sodio 0.5N, usando como indicador fenoftaleína, hasta el punto final dado por el indicador.

**(c) Cálculos para determinación de ácido libre.** Se considera

ácido libre cuando la cantidad de hidróxido de sodio 0.5N gastada en la titulación es mayor a 5ml de ácido sulfúrico adicionados a la muestra. Dado a que la reacción entre el óxido de aluminio de la arcilla y el ácido sulfúrico no se completa, se comprobó experimentalmente que éste es el procedimiento a seguir.

$$\% \text{ Ácido libre} = (|D| * 2.4649) / P.M.$$

Donde:

D = Diferencia en mililitros de ácido sulfúrico adicionados e hidróxido de sodio gastados en la valoración.

N = Normalidad de la solución de hidróxido de sodio empleada en la titulación.

P.M. = Masa en gramos de la muestra analizada.

NOTA: La normalidad de las soluciones de ácido sulfúrico e hidróxido de sodio empleadas debe ser la misma.

c. **Determinación del grado de actividad de la arcilla.**

1) **Pre-tratamiento de aceite crudo.**

(a) **Reactivos.**

- Ácido cítrico en polvo.
- Carbonato de calcio.
- Aceite de soya o girasol crudo.

(b) **Procedimiento.**

1. Determinar la densidad del aceite crudo.
2. Calentar una masa dada de aceite a 60°C con agitación constante. Alcanzada esta temperatura adicionar 0.11% en masa de ácido cítrico. Esperar 5min.
3. Adicionar 0.15% en masa de carbonato de calcio. Mantener la temperatura en un rango de 60 - 70°C.
4. Trasladar el aceite a ampolla de decantación y eliminar la fase inferior.

2) **Blanqueo de aceite, grado de actividad y acidez de la arcilla.**

(a) **Reactivos.**

- Solución de hidróxido de sodio 0.1N.
- Solución indicadora de fenofaleína al 0.1% en etanol.
- Alcohol neutralizado.
- Arcilla activada.
- Aceite de soya o girasol crudo.

(b) **Procedimiento.**

1. Determinar la densidad del aceite pre-tratado y su transmitancia. La capacidad de activación puede establecerse como una relación entre la transmitancia de la muestra blanqueada y el aceite pre-tratado, o bien, la muestra blanqueada y agua destilada.

2. (Las muestras de arcilla activada a distintas concentraciones y temperatura, deben probarse de la manera que a continuación se describe). Calentar 100g de aceite a 70°C con agitación. Una vez alcanzada esta temperatura, agregar (1% en masa) 1g de arcilla activada.
3. Incrementar la temperatura de 70 a 90°C. Mantener constante esta última por 15 min. La agitación permanece.
4. Filtrar muestra y rotular debidamente los recipientes.
5. La actividad de la arcilla se establece con la determinación de la transmitancia de cada uno de los filtrados.
6. En procesos industriales es importante establecer el porcentaje de acidez del aceite blanqueado puesto que influye en los costos de operación (es decir, si el aceite clarificado excede los límites de acidez permisible, el industrial se verá en la necesidad de invertir en su neutralización). Este último se calcula mezclando 5g de aceite, 30ml de alcohol neutralizado, 5 gotas de fenoftaleína y calor. Luego se titula con NaOH 0.1N.

El porcentaje de acidez se obtiene mediante la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Acidez} = (\text{Vol. NaOH}) * (0.1\text{N}) * (28.2 \text{ factor girasol a ácido oleico}) / (5\text{g, tamaño muestra})$$

NOTA: El alcohol neutralizado puede prepararse adicionando a 1L de etanol, 1ml de fenoftaleína y NaOH 0.1N hasta que la coloración se torne lila.

#### d. Materiales.

Para realizar el estudio se utilizarán los siguientes materiales:

**Tabla 6.1**

#### **Equipo y cristalería utilizados en el experimento**

CANTIDAD	EQUIPO	DESCRIPCIÓN
1	Balanza analítica	Mettler H80; máx. 160g.; precisión: $1 \cdot 10^{-4}$ .
1	Mufla	
1	Espectrómetro	Spectrophotometer Turner; modelo: 350; preci-

CANTIDAD	EQUIPO	DESCRIPCIÓN
		sión: 2nm a 254, 365 y 546.
1	Estufa agitadora	Corning. Stirrer / Hotplate; Modelo: PC-320; No. Serie 53247.
8	Celdas de cuarzo	Fisher.
3	Beaker	1000ml $\pm$ 5%; No. 1000; Pyrex, U.S.A.
1	Beaker	400ml $\pm$ 5%; No. 1000; Pyrex, U.S.A.
19	Beaker	250ml $\pm$ 5%; No. 1000; Pyrex, U.S.A.
1	Beaker	100ml $\pm$ 5%; No. 1000; Pyrex, U.S.A.
4	Pipetas volumétricas	5ml $\pm$ 0.05; TD 20°C; Pyrex, U.S.A.
1	Pipeta volumétrica	1ml $\pm$ 0.05; TD 20°C; No. 7102; Pyrex, U.S.A.
4	Pipetas graduadas	5ml $\pm$ 0.05; TD 20°C; No. 7102; Pyrex, U.S.A.
1	Ampolla de decantación	1000ml $\pm$ 0.5; No. 6400; Pyrex, U.S.A.
6	Earlenmeyer	125ml $\pm$ 5%; No. 4980; Pyrex, U.S.A.
3	Termómetros mercurio	-10 – 110°C
7	Quitazatos	500ml; No. 5340; Pyrex, U.S.A.
2	Buretas	50ml $\pm$ 0.05; TD 20°C; No. 2116; Pyrex, U.S.A.
1	Bureta	25ml $\pm$ 0.05; TD 20°C; No. 2116; Pyrex, U.S.A.
1	Probeta	500ml $\pm$ 0.05; TC 20°C; No. 3075; Pyrex, U.S.A.
1	Probeta	100ml $\pm$ 0.05; TC 20°C; No. 3075; Pyrex, U.S.A.
1	Probeta	25ml $\pm$ 0.05; TC 20°C; No. 3075; Pyrex, U.S.A.
28	Vidrios reloj	Pyrex.

CANTIDAD	EQUIPO	DESCRIPCIÓN
8	Crisoles grandes	No. 60137; Coors, U.S.A.
6	Varillas de vidrio	
1	Manual de espectrómetro	
2	Bulbos para pipetas	Boeco, Germany.
2	Frijoles magnéticos	
15	Perlas de ebullición	
5	Tapones de hule	# 6
6	Embudos Bushner grandes	
1	Caja papel filtro	Whatmann No. 42; Cat. No. 1442125; England.
1	Pinza para bureta	Fisher.
2	Soportes universales	
1	Mortero grande	
2	Espátulas	
1	Piseta	
6	Recipientes de desecho	1 gal
1	Rollo de papel encerado	
5	Garrafrones de agua des-mineralizada	
5	Botes de bicarbonato de sodio	
1	Papel pH	Whatmann, full range.

2. **Evaluación de resultados.** El análisis estadístico permite determinar la dosis de ácido y temperatura a la que debe trabajarse con las cuales se obtienen los mejores resultados de activación.

Por otro lado, las observaciones durante el desarrollo del experimento permiten establecer los equipos más adecuados para cada etapa del proceso productivo.

3. **Descripción y diseño del proceso.** Esta fase contempla la integración de los resultados experimentales y su adaptación a las condiciones con que contará el proyectista para la operación de la planta.

4. **Diagrama de flujo.** El desarrollo de un diagrama de flujo proporcionará un Esquema sistemático de la línea de producción. Mostrará cada pieza unitaria de equipo en relación a las otras. Debido a que en este punto se carece todavía de cierta información, el diagrama seguirá muy de cerca el diseño experimental y se adaptará a las necesidades o limitaciones con que cuenta el proyectista dentro de su planta.

5. **Balances de materia y energía.** El balance de materia permite conocer el tamaño del equipo y a su vez, el costo de la planta dependerá directamente de este partiendo del volumen de producción que se desea alcanzar mensualmente la empresa "Sales, Ácidos y Solventes, S.A.". En forma similar, el balance de energía establecerá el costo de producción.

6. **Descripción del equipo principal y características.** Esta etapa permite al proyectista evaluar, adquirir y/o adaptar el equipo a las necesidades del proceso. La investigación teórica que se ha efectuado hasta el momento proporciona un criterio general que puede servir como punto de partida.

## VII. RESULTADOS

### A. Actividad de la arcilla

Se le llama actividad de la arcilla a su capacidad de blanqueo de aceites. Esta es medida por el paso de luz (o transmitancia) a través del aceite clarificado.

Tabla 7.1

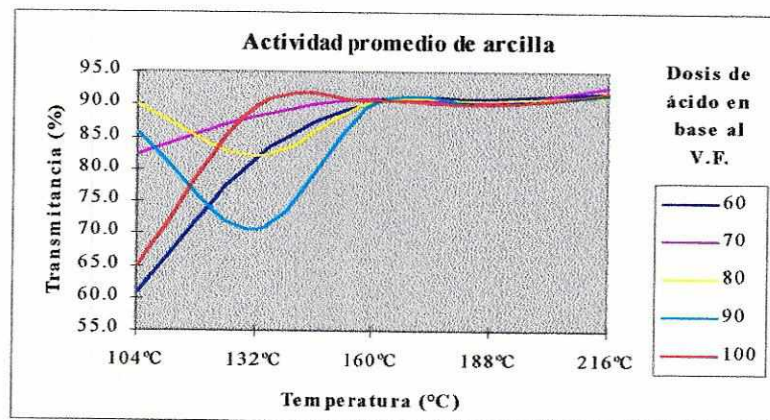
Promedio del grado de actividad de arcilla entre corrida A y B

Dosis de ácido en base al V.F. %	% transmitancia ( $\pm 0.1$ )				
	104°C	132°C	160°C	188°C	216°C
60	61.0	81.9	90.3	91.0	91.8
70	82.5	88.3	91.1	90.5	92.8
80	90.2	82.1	90.3	90.7	91.3
90	85.8	70.6	90.2	90.0	91.7
100	64.8	89.8	90.7	90.2	91.8

V.F. = del inglés *volatile free*, o bien, la masa de arcilla que se alcanza después de calentar el material a 927°C (1700°F) hasta que llegue a masa constante

Figura 7.1

Grado de actividad promedio de arcilla



**B. Acidez que el uso de la arcilla obtenida deja en el aceite tratado**

El uso de arcillas activadas muy ácidas en el refinamiento de aceites, obliga a la aplicación de un agente neutralizante para obtener el aceite dentro de especificaciones.

La acidez remanente que la arcilla deja en el aceite después del blanqueo, oscila entre el 1.9 y 2.5% (Dato proporcionado por el Ing. Estuardo Castañeda de la empresa Grasas y Aceites, S.A. - Capullo).

**Tabla 7.2**

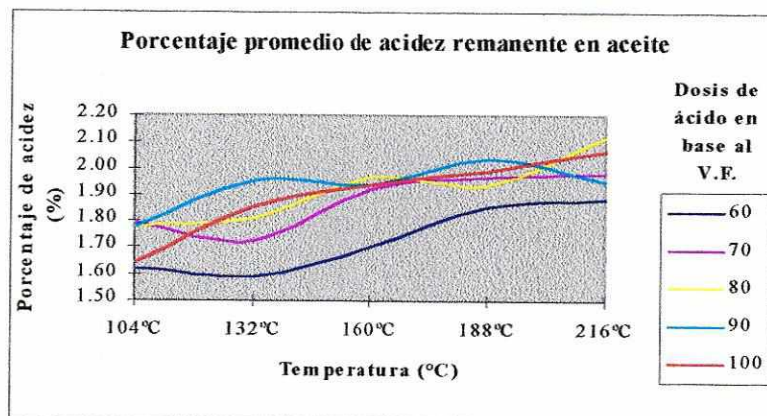
**Porcentaje promedio de acidez remanente en aceite entre corrida A y B**

Dosis de ácido en base al V.F. %	% acidez ( $\pm 0.05$ )				
	104°C	132°C	160°C	188°C	216°C
60	1.62	1.59	1.70	1.86	1.88
70	1.80	1.72	1.92	1.96	1.98
80	1.78	1.81	1.96	1.94	2.12
90	1.78	1.95	1.94	2.04	1.95
100	1.64	1.85	1.94	1.99	2.06

V.F. = del inglés *volatile free*, o bien, la masa de arcilla que se alcanza después de calentar el material a 927°C (1700°F) hasta que llegue a masa constante

**Figura 7.2**

**Porcentaje promedio de acidez remanente en aceite**



C. Interpretación estadística sobre la actividad de la arcilla y acidez remanente

1. Análisis de varianza.

a. Interrelación entre transmitancia, dosis de ácido y temperatura de activación.

* * * A N A L Y S I S O F V A R I A N C E * * *					
by	TRANS CONCENTR TEMP	TRANSMITANCIA CONCENTRACION DE ACIDO TEMPERATURA DE ACTIVACION			
Source of Variation	Sum of Squares	DF	Mean Square	F	Sig of F
Main Effects	1944.042	8	243.005	1.472	.217
CONCENTR	249.915	4	62.479	.379	.822
TEMP	1694.127	4	423.532	2.566	.063
2-Way Interactions	1585.107	16	99.069	.600	.854
CONCENTR TEMP	1585.107	16	99.069	.600	.854
Explained	3529.149	24	147.048	.891	.610
Residual	4126.220	25	165.049		
Total	7655.369	49	156.232		

50 cases were processed.  
0 cases (.0 pct) were missing.

**INTERPRETACIÓN**

- La dosis de ácido no afecta el valor de la transmitancia (.822 > .05).
- No existen interacciones de importancia entre la temperatura y la dosis de ácido que afecten la transmitancia (.854 > .05). Esto quiere decir que no hay una combinación de valores de temperatura y dosis de ácido que maximicen la transmitancia.
- La temperatura afecta la transmitancia (.063 < .10 funciona con un 10% de error pero .063 > .05 entonces no funciona con 5% de error). Por quedar muy cerca, se sugiere utilizar otro método para interpretar mejor los datos de temperatura.

b. Interrelación entre acidez remanente en aceite, dosis de ácido y temperatura de activación.

* * * A N A L Y S I S O F V A R I A N C E * * *					
by	ACIDEZ CONCENTR TEMP	ACIDEZ REMANENTE EN ACEITE EN % CONCENTRACION DE ACIDO TEMPERATURA DE ACTIVACION			
Source of Variation	Sum of Squares	DF	Mean Square	F	Sig of F
Main Effects	.818	8	.102	.625	.749
CONCENTR	.272	4	.068	.416	.795
TEMP	.545	4	.136	.833	.517
2-Way Interactions	.136	16	.008	.052	1.00
CONCENTR TEMP	.136	16	.008	.052	1.00
Explained	.954	24	.040	.243	1.00
Residual	4.092	25	.164		
Total	5.046	49	.103		

50 cases were processed.

**INTERPRETACIÓN**

- No existe relación entre temperatura, dosis de ácido, sus interacciones y la acidez remanente en aceite.

## 2. Kolmogorov-Smirnov.

### a. Análisis de la temperatura para determinar si su distribución es normal o no.

* * * K O L M O G O R O V - S M I R N O V * * *							
Number of valid observations (listwise) =				50.00			
Variable	Mean	Std Dev	Minimum	Maximum	Valid N	Label	
NUMERO	25.50	14.58	1	50	50		
NUMERO DE DATO							
CORRIDA	1.50	.51	1	2	50		
CORRIDA A O B							
TRANS	86.43	12.50	33.0	93.3	50		
TRANSMITANCIA							
CONCENTR	80.00	14.29	60	100	50		
CONCENTRACION DE ACID							
TEMP	160.00	40.00	104	216	50		
TEMPERATURA DE ACTIVA							
ACIDEZ	1.87	.32	1.31	2.31	50		
ACIDEZ EN %							
<i>NOTA: Estos datos sirven para conocer la media y la desviación estándar de la transmitancia y la acidez para poder aplicar la prueba de Kolmogorov-Smirnov.</i>							
- - - - - Kolmogorov - Smirnov Goodness of Fit Test							
			TRANS	TRANSMITANCIA			
Test distribution	-	Normal			Mean:	86.430	
Cases:	50				Standard Deviation:	12.500	
			Most extreme differences				
Absolute			Positive	Negative	K-S Z	2-Tailed P	
.41205			.29130	-.41205	2.914	.000	

### **INTERPRETACIÓN**

- La distribución de la temperatura NO es normal. Por lo tanto es necesario hacer pruebas no paramétricas. Un ejemplo de prueba no paramétrica: Correlación de Spearman.

b. Análisis de la acidez remanente en aceite para determinar si su distribución es normal o no.

```

*** K O L M O G O R O V   -   S M I R N O V   ***
- - - - - Kolmogorov - Smirnov Goodness of Fit Test
          ACIDEZ      ACIDEZ REMANENTE EN %

Test distribution - Normal                      Mean: 1.8700
                                                Standard Deviation: .3200
                                                Cases: 50

Most extreme differences
Absolute      Positive      Negative      K-S Z      2-Tailed P
.15401        .15401        -.14879      1.089      .186

```

**INTERPRETACIÓN**

- La acidez remanente en el aceite (%) SI tiene distribución normal. Lo que se dijo en el análisis de varianza es suficiente.

3. Correlación de Spearman (prueba no paramétrica).

a. Análisis de temperatura y transmitancia.

```

*** CORRELACIÓN DE SPEARMAN ***
SPSS> nonpar corr acidez trans temp.

TRANS          .6369
                N(   50)
                SIG .000

TEMP           .3533      .6595
                N(   50)      N(   50)
                SIG .006      SIG .000

                ACIDEZ      TRANS

```

**INTERPRETACIÓN**

- Existe una tendencia a obtener mayor transmitancia con mayores temperaturas ( $r = .6995$ ). La probabilidad de que exista esta tendencia es 1 (SIG = .000); es decir, es seguro.

D. Sulfato de aluminio obtenido como subproducto del proceso.

Tabla 7.3

Masa total de alúmina extraído en el proceso para muestra de 15g ( $\pm 0.0001$ ) de caolín, conteniendo 4.25g ( $\pm 0.01$ ) de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (28.37%, ver ANEXO E para análisis químico de caolín)

Dosis de ácido en base al V.F. %	Corrida A g $\text{Al}_2\text{O}_3$ ( $\pm 0.01$ ) totales que reaccionaron				
	104°C	132°C	160°C	188°C	216°C
60	0.21	0.00	0.19	0.72	2.32
70	0.33	0.00	0.00	0.41	2.40
80	0.00	0.00	0.00	0.00	0.69
90	0.00	0.00	0.00	0.32	0.64
100	0.00	0.00	0.00	0.00	0.77
Dosis de ácido en base al V.F. %	Corrida B g $\text{Al}_2\text{O}_3$ ( $\pm 0.01$ ) totales que reaccionaron				
	104°C	132°C	160°C	188°C	216°C
60	0.00	0.00	0.49	0.53	2.68
70	0.00	0.00	0.21	0.23	2.15
80	0.00	0.00	0.17	0.17	3.62
90	0.00	0.00	0.00	0.51	0.40
100	0.00	0.00	0.00	0.19	0.16

V.F. = del inglés *volatile free*, o bien, la masa de arcilla que se alcanza después de calentar el material a 927°C (1700°F) hasta que llegue a masa constante

**Tabla 7.4**  
**Rendimiento del proceso (extracción de alúmina) en base a los 4.25g ( $\pm 0.01$ ) de  $Al_2O_3$  en caolín**

Dosis de ácido en base al V.F. %	Corrida A Rendimiento del proceso % ( $\pm 0.1$ )				
	104°C	132°C	160°C	188°C	216°C
60	4.9	0.0	4.5	17.0	54.4
70	7.8	0.0	0.0	9.6	56.3
80	0.0	0.0	0.0	0.0	16.2
90	0.0	0.0	0.0	7.5	15.0
100	0.0	0.0	0.0	0.0	18.1
Dosis de ácido en base al V.F. %	Corrida B Rendimiento del proceso % ( $\pm 0.1$ )				
	104°C	132°C	160°C	188°C	216°C
60	0.0	0.0	11.5	12.5	62.9
70	0.0	0.0	5.0	5.5	50.5
80	0.0	0.0	4.1	4.0	85.0
90	0.0	0.0	0.0	12.1	9.4
100	0.0	0.0	0.0	4.4	3.7

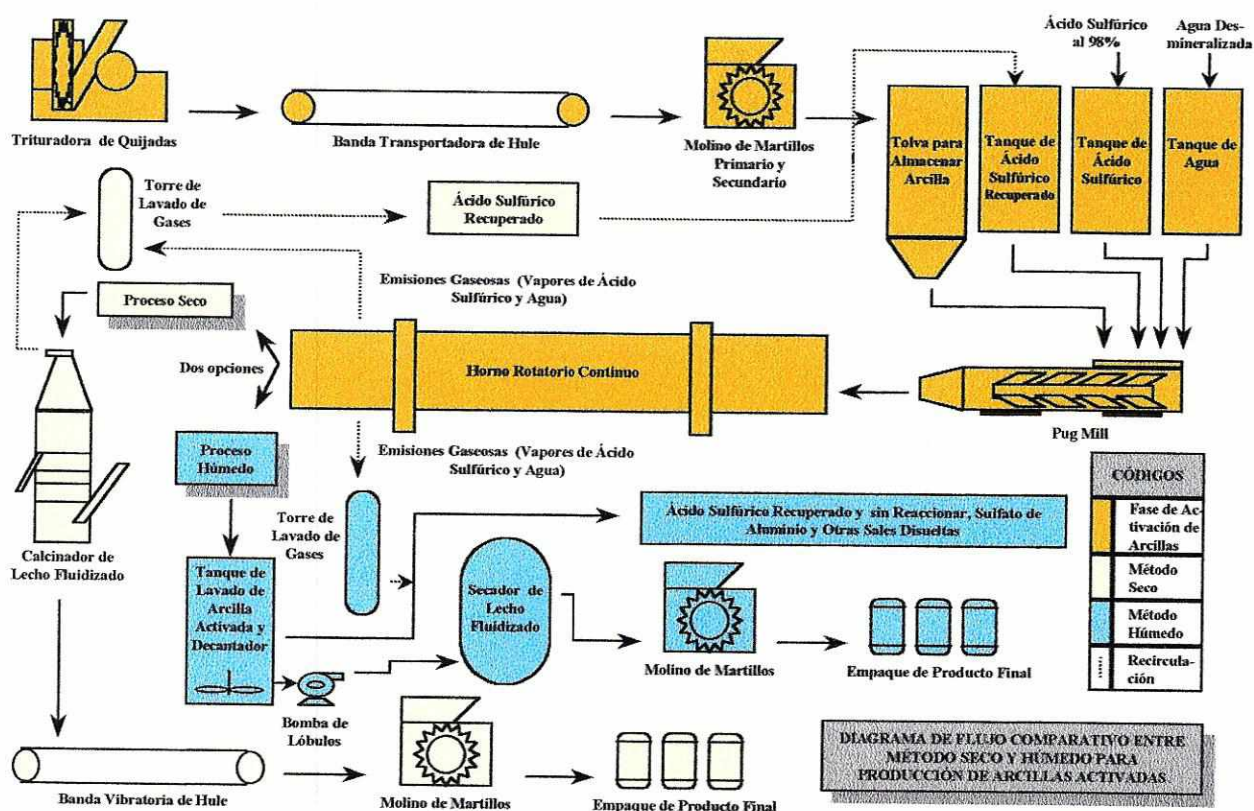
V.F. = del inglés *volatile free*, o bien, la masa de arcilla que se alcanza después de calentar el material a 927°C (1700°F) hasta que llegue a masa constante

### E. Diagrama de flujo general para la producción de arcillas activadas

De acuerdo a una investigación exhaustiva en patentes que datan desde 1900 - 1970, se pueden establecer tres etapas generales para la activación de una arcilla sin importar el tipo de método (húmedo o seco). Estas son: (I) mezcla ácido-arcilla, (II) activación y (III) obtención de producto final mediante método seco o húmedo.

Figura 7.3

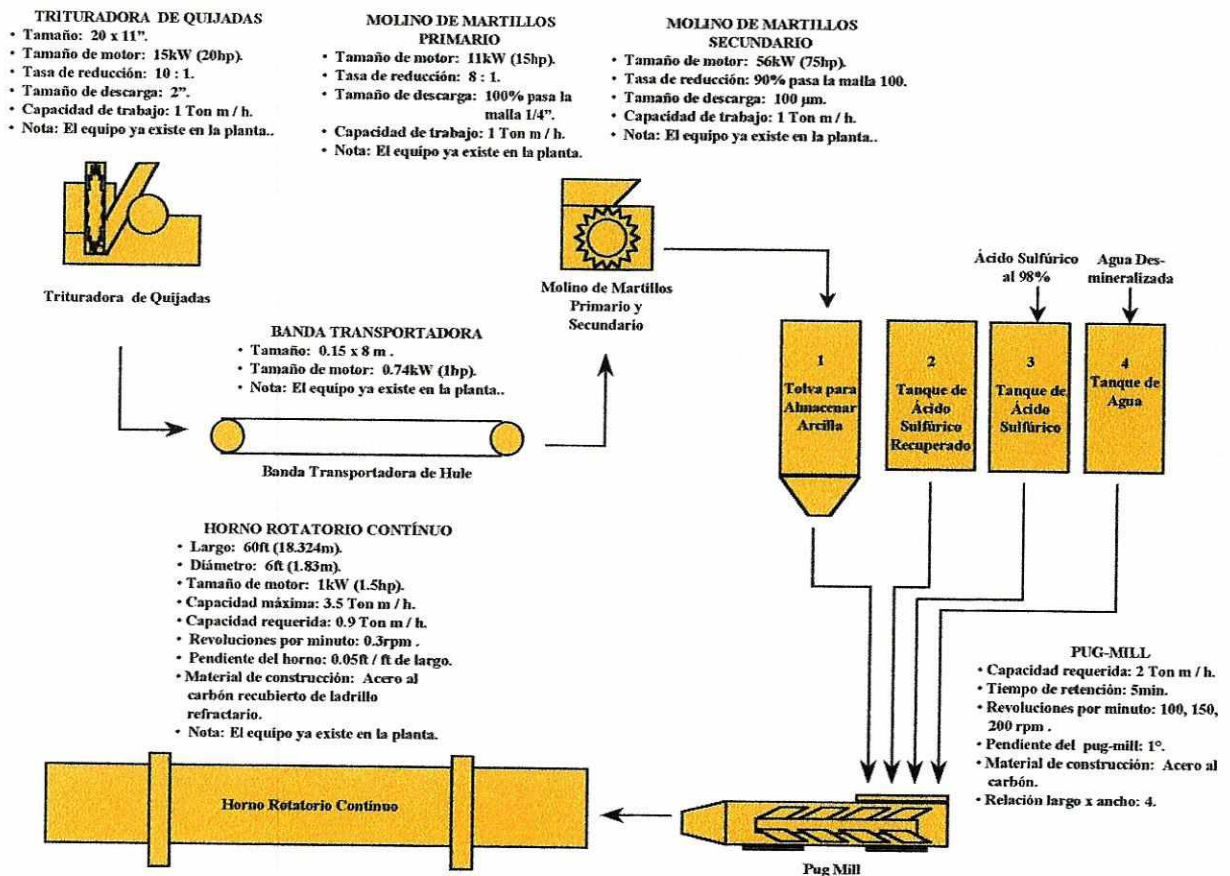
### Diagrama de flujo comparativo entre método seco y húmedo para producción de arcillas activadas



F. Diseño de las etapas de (I) mezcla ácido-arcilla y (II) activación, e ingeniería básica de las mismas

Figura 7.4

Diagrama de flujo de las etapas de (I) mezcla ácido-arcilla y (II) activación e ingeniería básica



## G. Descripción del proceso hasta la activación de la arcilla

1. **Preparación del Mineral (Caolín).** Inicialmente la roca almacenada se someterá a una trituración primaria mediante una trituradora de quijadas. Su tamaño es de 20x11" con una descarga de menos de 2" y con un motor de 15kW (20hp). En esta fase se obtendrá una tasa de reducción del 10:1.

Mediante una banda transportadora de hule, la descarga del equipo se conducirá hacia el molino de martillos primario. La descarga de este molino es menor a 1/4", es decir, una tasa de reducción del 8:1 y cae directamente a otro secundario.

El molino secundario de martillos reducirá la arcilla a un tamaño en donde el 90% pasa la malla 100 con un tamaño promedio de partícula de aproximadamente 60µm, según experiencia de molienda para dicho caolín.

A continuación, mediante transporte neumático, el material se traslada a una tolva que alimentará el mezclador robusto (pug-mill).

2. **Mezclado y Preparación de Pellets.** La tolva para almacenar arcilla "1", el tanque de ácido sulfúrico "3" y el de agua "4" vierten sus contenidos proporcionalmente hacia el sistema de premezclado (pre-pugmill). De este modo se logra una mezcla homogénea de arcilla-solución y se evita el endurecimiento de la pasta (atascamiento del equipo).

El mezclador robusto (pug-mill) posee la ventaja de tener en un sólo sistema un tanque de mezclado (pre-pugmill) y otro compartimiento de extrusión. De éste último saldrá una tira continua de material que se cortará por medio de un equipo auxiliar fuera de la estructura propia del equipo, obteniéndose así los pellets del tamaño deseado.

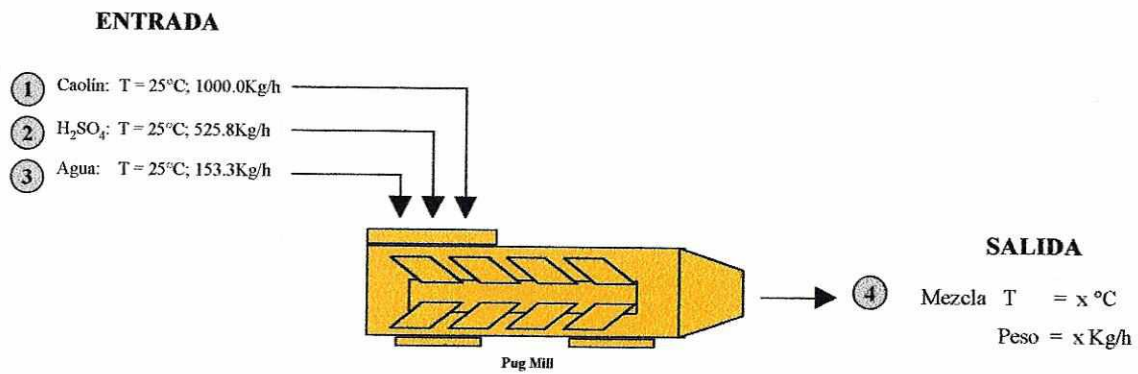
3. **Activación.** Esta fase se llevará a cabo en un horno rotatorio continuo de acero al carbón y cubierto en su interior de ladrillo refractario. El equipo ya se encuentra en la planta. Sus dimensiones se pueden apreciar en el diagrama de la Figura 7.4.

H. Balances de materia y energía en equipos principales de las etapas de (I) mezcla ácido-arcilla y (II) activación

1. Mezclador robusto (pug-mill).

Figura 7.5

Balance de materia y energía en el mezclador robusto (pug-mill)



a. Balance de materia.

Tabla 7.5

Balance de materiales en mezclador robusto (pug-mill)

Dosis de ácido en base al V.F. %	Balance de materiales Kg/h $\pm 0.1$				
	① Caolín	② Ácido	③ Agua	=	④ Mezcla
60	1000.0	525.8	153.3		1679.1
70	1000.0	613.4	86.7		1700.1
80	1000.0	701.0	26.7		1727.7
90	1000.0	788.6	0.0		1788.6
100	1000.0	876.3	0.0		1876.3

V.F. = del inglés *volatile free*, o bien, la masa de arcilla que se alcanza después de calentar el material a  $927^{\circ}\text{C}$  ( $1700^{\circ}\text{F}$ ) hasta que llegue a masa constante

b. Balance de energía.

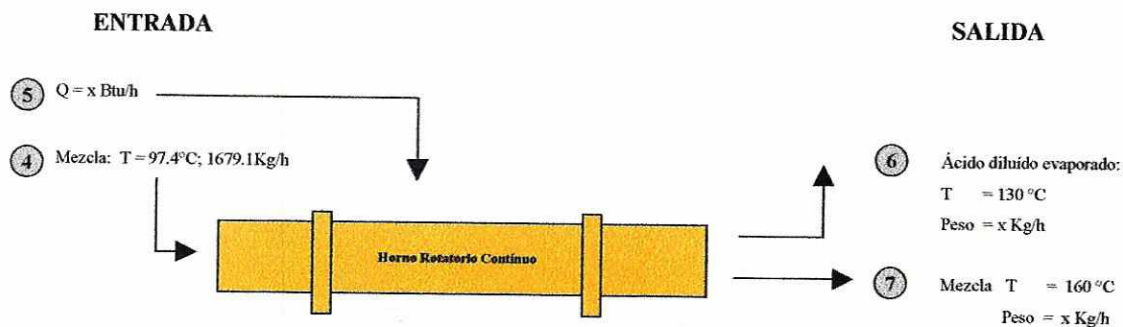
Tabla 7.6  
Balance de energía en mezclador robusto (pug-mill)

Dosis de ácido en base al V.F. %	Masa de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> %	H Entalpía (Btu/lb)	Q Calor de dilución (Btu/h)	Cp H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> diluido (Btu/lb°F)	Q Calor de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> diluido (Btu/h)	Temp. final (°F)	4
							Temp. final (°C)
60	75.87	117.14	175008.8	0.4575	175201.8	207.3	97.4
70	85.87	80.24	123579.8	0.4338	123745.9	170.0	76.7
80	94.41	27.02	43256.5	0.3500	43378.0	112.4	44.7
90	98.00	0.00	0.0	0.0000	98.0	77.0	25.0
100	98.00	0.00	0.0	0.0000	98.0	77.0	25.0

V.F. = del inglés *volatile free*, o bien, la masa de arcilla que se alcanza después de calentar el material a 927°C (1700°F) hasta que llegue a masa constante

2. Horno.

Figura 7.6  
Balance de materia y energía del horno



a. Balance de energía.

Tabla 7.7  
Balance de energía en Horno

Dosis de ácido en base al V.F. %	Q				5
	Q Caolín (Btu/h)	Calor de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> diluido (Btu/h)	H Entalpía de vapor. (Btu/lb)	Calor de vaporizac. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Btu/h)	Q Calor horno (Btu/h)
60	74406.9	77057.6	270.56	404220.5	555684.9
70	98967.3	100183.0	126.26	194456.5	393606.8
80	136985.0	116295.7	0.00	0.0	253280.7
90	160380.0	0.0	0.00	0.0	160380.0
100	160380.0	0.0	0.00	0.0	160380.0

V.F. = del inglés *volatile free*, o bien, la masa de arcilla que se alcanza después de calentar el material a 927°C (1700°F) hasta que llegue a masa constante

I. Análisis de costo de ácido y combustible para el procesamiento de 1000Kg de caolín.

Tabla 7.8  
Análisis de costos

Dosis de ácido en base al V.F. %	Costo de Kerosene (Q. / h)	Costo de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Q. / h)	Costo total (Q. / h)
60	31.75	315.63	347.38
70	22.49	368.23	390.72
80	14.47	420.84	435.31
90	9.16	473.44	482.60
100	9.16	526.04	535.21

V.F. = del inglés *volatile free*, o bien, la masa de arcilla que se alcanza después de calentar el material a 927°C (1700°F) hasta que llegue a masa constante

**J. Condiciones experimentales óptimas.**

Las condiciones experimentales óptimas de acuerdo al análisis estadístico y de costos fueron: *la temperatura de activación de la arcilla en el horno deberá ser de 160°C y la dosis óptima de ácido será del 70%*. A partir de los 160°C en adelante (ver Figura 7.1), no existe un incremento de actividad considerable en la arcilla y con un 70% de dosis de ácido permite utilizar acero al carbón como material de construcción del mezclador robusto (pug-mill).

**K. Dimensiones de equipos principales de las etapas de (I) mezcla ácido-arcilla y (II) activación**

1. **Capacidad del mezclador robusto (pug-mill).** De acuerdo a los resultados del balance, el mezclador de paletas deberá tener una capacidad de operación de 1700.1Kg/h (ver Tabla 12.26, ANEXO C), lo que equivale a 1.7Tm/h. Incluyendo un factor de seguridad, se diseñará para una descarga de 2.0Tm/h.

2. **Tiempo de retención.** Los tiempos de residencia suelen estar comprendidos en el rango de 1 a 3 minutos dependiendo de la aplicación. No existe ninguna ecuación que interrelacione el tiempo de residencia con las variables de las que depende (28). Es por ello que su determinación suele hacerse experimentalmente (28).

Asumiendo un tiempo de retención de 5min, la carga dentro del mezclador es de:

$$\text{Carga} = 1700.1\text{Kg/h} * (5\text{min}/60\text{min}) = 142\text{Kg/carga.}$$

3. **Relación ancho x largo.** La longitud del mezclador de paletas es uno de los puntos de diseño de mayor importancia, ya que influye en el tiempo de residencia del material dentro del equipo (28). De acuerdo a el manual de diseño FEECO para este tipo de equipos, se encuentra que mientras más grande es la capacidad de operación del equipo (225TPH) más pequeña es la relación largo/ancho (aprox.1.7), mientras que para los equipos de capacidades pequeñas (10TPH), dicha relación tiende a ser mayor (aprox. 5.1) (28). Por lo tanto se optará por la relación siguiente:

largo / ancho = 4.

4. **Velocidad de rotación del eje.** La velocidad de rotación de las paletas influye en el tiempo de residencia del material dentro del equipo (28). La única información disponible de la literatura indica que la mayoría de estos mezcladores no exceden la velocidad de rotación de 300rpm y que mientras más capacidad tenga, menor será la velocidad de rotación (28). Por lo tanto, para este caso se recomienda que trabaje inicialmente a 100, 150 y 200 rpm (28). En base a los resultados se requerirá la construcción de poleas para variar estas últimas (28).
5. **Inclinación.** Los mezcladores de paletas pueden colocarse en forma horizontal o inclinarlos levemente (28). En el presente estudio se optará por una inclinación de 1° para garantizar que todo el material se descargue del mezclador (28).
6. **Material de construcción.** Todas las partes que tienen contacto con la arcilla y el ácido se construirán de acero al carbón. La dosis de ácido que se manejará (70%) permite la utilización de este material.

#### L. **Dimensionamiento del horno**

1. **Capacidad del horno.**

21 600Kg producto / día  $\approx$  900Kg / h

2. **Revoluciones por minuto.**

N = # de revoluciones por minuto

N = 0.3rpm

3. **Potencia total requerida.** Se utilizará un motor de 1.12kW (1.5hp) incluyendo así el factor de seguridad.

## VIII. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El presente modelo profesional investigó la posibilidad de activar caolín, es decir, aumentar su área superficial, con el objeto de utilizarlo como agente adsorbente.

Se evaluó un rango de temperaturas variando estas desde 104 – 216°C y diferentes dosis de ácido de 60 – 100% en base a la materia libre de volátiles. La experimentación demostró que existe una tendencia a obtener mayor actividad con mayores temperaturas. A partir de los 160°C se obtuvieron resultados satisfactorios, no así en rangos más bajos de temperatura. Por otro lado, la cantidad de ácido para activar arcilla no mejora su actividad, es decir, se puede lograr una buena actividad con la mínima dosis de ácido experimentada (60%). (ver Tabla 7.1, pág.47).

Cuando se utiliza la arcilla activada para clarificar aceites, es conveniente determinar la acidez remanente que esta deja en el aceite, para establecer si se encuentra dentro de especificaciones. Si el porcentaje es muy elevado, es necesario adicionar un agente neutralizante y esto conlleva el aumento del costo del refinado. Los resultados de acidez para el presente estudio variaron entre 1.59 – 2.12%, que comparados al rango normal (1.9 – 2.5%) que dejan las arcillas actuales del mercado, son satisfactorios. (ver Tabla 7.2, pág. 48).

En cuanto a la posibilidad de obtener sulfato de aluminio como subproducto del proceso, se obtuvieron extracciones hasta del 85% de la alúmina contenida en el caolín, lo que indudablemente aumentará la rentabilidad del proceso, pues a mayor extracción, se producirá más sulfato. (ver tabla 7.4, pág. 54). La extracción de alúmina depende de la temperatura, es decir, a mayor temperatura utilizada en el proceso, mayor cantidad de alúmina será extraída del caolín.

De acuerdo a la investigación teórica realizada en patentes que datan desde 1900-1970, se logró establecer tres etapas generales para la activación de arcillas sin importar el tipo de método (seco o húmedo): (I) mezcla ácido-arcilla, (II) activación y (III) obtención del producto final mediante el método seco o húmedo. (ver Figura 7.3, pág. 55).

En cuanto al diseño de las etapas de (I) mezcla ácido-arcilla y (II) activación e ingeniería básica, el proceso se adaptó a las necesidades del proyectista. La mayor parte del equipo ya se encontraba en la planta, haciendo falta sólo el mezclador robusto (pug-mill). El tiempo de retención determinado fue de 5 min, las revoluciones por minuto de 100, 150 y 200rpm, la pendiente  $1^\circ$ , relación largo ancho de 4 y su material de construcción de aluminio. En cuanto al horno fue únicamente necesario determinar la velocidad de rotación (0.3rpm) y tamaño del motor (1.12KW) para que pudiera trabajar a la carga deseada (procesamiento de 1000Kg de caolín con su correspondiente dosis de ácido). (Ver Figura 7.4, pág. 56).

Las condiciones experimentales óptimas de acuerdo al análisis estadístico y de costos fueron: *la temperatura de activación de la arcilla en el horno deberá ser de  $160^\circ\text{C}$  y la dosis óptima de ácido será del 70%*. A partir de los  $160^\circ\text{C}$  en adelante (ver Figura 7.1), no existe un incremento de actividad considerable en la arcilla y con un 70% de dosis de ácido permite utilizar acero al carbón como material de construcción del mezclador robusto (pug-mill). Los balances de materia y energía en torno al mezclador robusto (pug-mil) y horno y el correspondiente análisis de costo del ácido y consumo de combustible en el horno, ayudaron a establecer la dosis de ácido óptima. A menor dosis de ácido y por lo tanto mayor uso de agua, aumentó el consumo de combustible, por el calor requerido para vaporizar el agua, el cual no fue compensado por el calor de dilución al mezclar el ácido en el agua. Del análisis se encontró que el costo relevante que gobierna la selección, es el del ácido sulfúrico. (ver Tabla 7.8, pág. 60).

## IX. CONCLUSIONES

1. El caolín puede activarse.
2. A mayor temperatura de activación se logra obtener un producto de mayor actividad, es decir, mayor capacidad adsorbente. Ahora bien, a partir de los 160°C, no se obtuvo un aumento de actividad considerable.
3. La acidez remanente en el aceite, como resultado de su clarificación con el caolín activado, se mantuvo dentro de los rangos usuales que dejan las arcillas existentes del mercado.
4. Es posible obtener sulfato de aluminio como subproducto del proceso en forma significativa, que dependerá del contenido de alúmina en el caolín, la dosis de ácido sulfúrico y temperatura utilizada.
5. Las condiciones óptimas de activación del proceso son de 160°C y la dosis óptima de ácido será del 70% en base a la materia libre de volátiles.
6. El insumo que tendrá un impacto más significativo en los costos de producción será el ácido sulfúrico.
7. La empresa "Sales, Ácidos y Solventes, S.A." considera, dentro de sus posibilidades tecnológicas, implementar este proceso, aprovechando los equipos disponibles (trituradora de quijadas, molinos primario y secundario, tanques de almacenamiento, banda transportadora y carcasa de horno).

## X. RECOMENDACIONES

1. Experimentar la activación del caolín a mayores temperaturas, para investigar la posibilidad de mejorar aún más la actividad.
2. Experimentar con otros tipos de arcillas nacionales, especialmente bentonitas (montmorillonitas), que podrían proporcionar arcillas más activadas, aunque no se obtenga sulfato de aluminio como subproducto.
3. La adquisición de un colorímetro que permita medir la actividad de la arcilla a través de los colores característicos de los aceites y no a través de la transmitancia.
4. Para las mejores arcillas activadas que se obtengan, construir las curvas de dosificación de la arcilla vrs. decoloración del aceite.
5. Experimentar el lavado de las arcillas, simulando las condiciones prevalecientes en el filtro de pan (pan filter) propiedad de "Sales, Ácidos y Solventes, S.A.", que trabaja bajo el principio de lavado en contracorriente. Así mismo, determinar la cantidad de agua a utilizar en cada lavado y el número de lavados, que permita obtener una arcilla con un nivel razonable de acidez y una solución de sulfato de aluminio de adecuada concentración, manteniendo los costos a un nivel económico.
6. Experimentar la activación de la arcilla utilizando menores tiempos de activación, lo que permitiría un menor tiempo de retención en el horno rotatorio y al mismo tiempo obtener una mayor capacidad de producción de dicho equipo, por lo tanto, de todo el proceso, ya que este es el equipo limitante. Así mismo, el menor tiempo de retención, permitiría trabajar el horno a mayores revoluciones por minuto y por ende disminuir significativamente la inversión en reductores de velocidad.
7. Experimentar la calcinación de la arcilla activada (método seco), en donde no se obtiene sulfato de aluminio como subproducto, pero se evita la etapa de lavado.

Determinar el consumo necesario de combustible para alcanzar la temperatura de descomposición y por lo tanto el costo de esta opción.

8. Recopilar información sobre los procesos para lavar gases de combustión con alto contenido de dióxido de azufre, que permitan hacer ambientalmente compatible, tanto la activación como la calcinación.
9. Experimentar la activación de arcilla con materia carbonosa para obtener un producto de mayor capacidad adsorbtiva y la posibilidad de obtener pellets para craqueo de petróleo, producto de mucho mayor valor agregado.

## XI. BIBLIOGRAFÍA

1. McCabe, Warren L.; et al. Operaciones básicas de Ingeniería Química. McGraw-Hill. Cuarta Edición. España, 1991. 1112pp.
2. Treybal, Robert E. Operaciones de transferencia de masa. McGraw-Hill. Segunda Edición. México, 1988. 858pp.
3. Perry, Robert; et al. Perry's Chemical Engineers' Handbook. McGraw-Hill. Sixth Edition. U.S.A., 1984.
4. Bond, Geo. R. Jr. (to Houdry Process Corp.). Activating clay by roasting with admixed acid salts. U.S. 2, 582, 956, Jan. 22, 1952.
5. Dolbear, Samuel H., et al. 1949. Industrial Minerals and Rocks. The American Institute of Mining and Metallurgical Engineers. Segunda Edición. 207pp.
6. Química Sumex, S.A. de C.V. Arcillas adsorbentes altamente activadas TONSIL. México, D.F.
7. Bensoain, Eduardo. Mineralogía de Arcillas y Suelos. Instituto Interamericano de Cooperación para la agricultura. San José, Costa Rica, 1985. IICA
8. Gary, Wright W. (to Minerals & Chemicals Corp. of America). Activation of clay for use as a cracking catalyst. U.S. 2, 925, 393, Feb. 16, 1960.
9. Gloss, Gunter H. (Frithie Gloss, administrator of the estate of Gunter H. Gloss, deceased); Ittlinger, Rudolf (to International Minerals & Chemicals Corp.). Clays for decolorization. U.S. 2, 903, 434, Sept. 8, 1959.
10. Química Sumex, S.A. de C.V. Informaciones técnicas: Blanqueo y Filtración. México, D.F.
11. The National Sunflower Association. Sunflower Oil Processing Manual. January, 1991 Edition. U. S. A. 171pp.
12. Sarikaya, Yuksel. Blanqueo de aceites vegetales y tierras de blanqueo. A&G Técnica; sección ACEITES Y GRASAS. Septiembre de 1994.

13. Química Sumex, S.A. de C.V. Informaciones técnicas: Efecto de las arcillas adsorbentes en la refinación física. México, D.F.
14. Mickelson, Grant A.; Woodstock, and Willbur Simon; et.al. (to Morton Chemical Company). Acid-treated clay process. U.S. 2, 981, 697, Apr. 25, 1961.
15. Mickelson, Grant A. (to Filtrol Corp.). Acid - activated clay. U.S. 2, 671, 058, Mar. 2, 1954.
16. Van Horn, Lee; Kahn, Leon A. (to Filtrol Corp.). Continuous activation of clay. U.S. 2, 563, 977, Aug. 14, 1951.
17. Wesley Gary, Wright. Activation of clay by acid treatment, aging in inhibited oil, and calcination. U.S. 2, 925, 393, Feb. 16, 1960.
18. Robinson, Alfred J. (to Minerals & Chemiclas Philipp Corporation). Activation of clay by acid treatment and calcination in the presence of carbonaceous material. U.S. 2, 988, 519, Jun. 13, 1961.
19. Taipale, George. (to American Silicate Company, Inc.). Adsorption substances preparation. U.S. 2, 892, 800, June 30, 1959.
20. Prutzman, Paul W. (to General Petroleum Corporation). Material for decolorizing oil and method of producing the same. U.S. 1, 397, 113, Nov. 15, 1921.
21. Talvenheimo, Gerhardt. (to Houdry Process Corporation). Activation of clay. U.S. 2,934,504, Apr. 26, 1960.
22. Talvenheimo, Gerhardt, et al. (to Houdry Process Corporation). Denning sulfated kaolin in stream of gas comprising steam. U.S. 2, 973, 328, Feb. 28, 1961.
23. Greene, Ernest W.; Allegrini, Aldo P. (to Minerals & Chemicals Corp. of America). Activation of clay for adsorptive contact masses. U.S. 2, 941, 959, June 21, 1960.
24. Chappell, Marvin L.; Davis, Richard F.; Moore, Merle M. (to Contact Filtration Company). Classifying and decolorizing agent and process for making the same. U.S. 1, 642, 871, Aug. 1, 1921.
25. Manley, Robert E.; Langworthy, Merton L. Preparation of adsorbent material. U.S. 1, 796, 799, Oct. 20, 1926.

26. Baylis, Walter S. Process for preparing activated adsorptive clay. U.S. 1, 776, 990, Sept. 1, 1927.
27. Mendenhall, William. Introducción a la probabilidad y la estadística. Wadsworth Internacional / Iberoamérica. E.U.A. 1982. 628pp.
28. Avendaño, Gerardo. Pug – Mill, Departamento de Ingeniería “Sales Ácidos y Solventes”. 1996.

## ANEXO A

### A. Activación de la arcilla

#### 1. Determinación del V.F. (del inglés *volatile free* o *materia libre de volátiles*).

Tabla 12.1

Determinación del V.F. (*volatile free* o *materia libre de volátiles*)

Calentamiento #	Masa de crisol g ( $\pm 0.0001$ )	Masa de crisol + 10 g de arcilla g ( $\pm 0.0001$ )
1	27.6817	36.4764
2	27.6812	36.4753
3	27.6776	36.4727
4	27.6819	36.4749
5	27.6819	36.4446
6	27.6819*	36.4446*

\* Masa constante alcanzado.

Para 10 g de arcilla:

- V.F. (del inglés *volatile free* o *materia libre de volátiles*) =  $(36.4446\text{g} \pm 0.0001) - (27.6819\text{g} \pm 0.0001)$   
=  $8.7627\text{g} \pm 0.0001$ .
- V.M. (del inglés *volatile matter* o *materia volátil*) =  $(10\text{g} \pm 0.000) - (8.7627\text{g} \pm 0.0001)$   
=  $1.2373\text{g} \pm 0.0001$ .

En el experimento se utilizaron tamaños de muestras de 15g a cinco diferentes dosis de ácido, esto es, del 60, 70, 80, 90 y 100%. Cada dosis se define como la masa de 100% de ácido por masa V.F. (libre de materia volátil) de arcilla expresado en una base porcentual.

**Ejemplo:**

- El V.F. para 15g de arcilla se calcula,  

$$\text{V.F.} = 15\text{g} * (8.7627\text{g V.F.} \pm 0.0001 / 10\text{g}) = 13.1441\text{g} \pm 0.0001.$$
- La densidad del ácido sulfúrico utilizada en el experimento es de  $1.8305\text{g/ml} \pm 0.0001$ .
- Para una dosis de ácido del 60% se calcula,  

$$\begin{aligned} ?? \text{ Volumen de ácido requerido} &= 60\% * (13.1441\text{g} \pm 0.0001 / 100\%) * \\ &\quad (\text{ml} / 1.8305\text{g} \pm 0.0001) \\ &= 4.3084\text{ml H}_2\text{SO}_4 \pm 0.0001. \end{aligned}$$
- Se calculan en forma análoga las dosis del 70 - 100% de ácido. (Véase tabla 12.2).

**Tabla 12.2****Determinación de la cantidad de ácido sulfúrico**

para concentraciones entre el 60 - 100% y muestras de 15g de arcilla

Dosis de ácido en base al V.F. %	Masa de ácido g ( $\pm 0.0001$ )	Volumen de ácido ml ( $\pm 0.0001$ )
60	7.8865	4.3084
70	9.2009	5.0264
80	10.5153	5.7445
90	11.8297	6.4625
100	13.1441	7.1806

V.F. = del inglés *volatile free*, o bien, la masa de arcilla que se alcanza después de calentar el material a  $927^\circ\text{C}$  ( $1700^\circ\text{F}$ ) hasta que llegue a masa constante

2. **Determinación de la cantidad de agua necesaria para alcanzar la moldeabilidad óptima de la pasta de arcilla.** Esta etapa del experimento es muy importante para lograr la formación adecuada de los pellets. Un exceso de agua hace que la pasta tenga una textura poco consistente. Por el contrario, si le falta agua, el material se torna muy duro y es difícil de homogenizar.

**Tabla 12.3**  
**Militros de H<sub>2</sub>O adicionados para alcanzar moldeabilidad óptima de arcilla a distintas concentraciones de ácido**

Dosis de ácido en base al V.F. %	Corrida A ml agua ( $\pm 0.05$ )				
	104°C	132°C	160°C	188°C	216°C
60	3.7	3.0	3.1	2.3	2.1
70	3.0	2.2	2.1	1.6	1.3
80	3.6	1.2	1.7	1.0	0.5
90	1.6	1.2	0.5	0.3	0
100	0.7	0.5	0.2	0.3	0
Dosis de ácido en base al V.F. %	Corrida B ml agua ( $\pm 0.05$ )				
	104°C	132°C	160°C	188°C	216°C
60	2.3*	2.0	2.6	2.2	2.3
70	1.3*	2.0	1.8	1.5	1.5
80	0.3*	0.4	1.1	0.8	1.1
90	0.0	0.0	0.2	0.7	0.0
100	0.0	0.0	0.2	0.2	0.0

\* Relación para alcanzar moldeabilidad óptima.

V.F. = del inglés *volatile free*, o bien, la masa de arcilla que se alcanza después de calentar el material a 927°C (1700°F) hasta que llegue a masa constante

En la tabla 12.3 aparecen diferentes cantidades de agua adicionados para las muestras de distintas dosis y temperaturas. Las relaciones óptimas para 60, 70 y 80% son de 2.3, 1.3 y 0.3ml  $\pm 0.05$  respectivamente. En el caso del 90 y 100 % a la pasta no se le adiciona agua y su consistencia no es deseable, es decir, permanece muy líquida.

**B. Análisis de la cantidad de sulfato de aluminio en el agua de lavado (subproducto del proceso)**

**1. Volumen, masa y densidad del agua de lavado.**

**Tabla 12.4**  
**Volumen del agua de lavado utilizada en proceso**

Dosis de ácido en base al V.F. %	Corrida A ml de agua de lavado para arcilla activada ( $\pm 0.5$ )				
	104°C	132°C	160°C	188°C	216°C
60	280.0	286.0	335.0	267.0	292.5
70	325.0	340.5	310.0	312.0	262.5
80	295.0	272.0	389.0	287.0	331.0
90	385.5	266.0	253.0	245.0	309.0
100	367.5	250.5	261.5	347.0	273.0
Dosis de ácido en base al V.F. %	Corrida B ml de agua de lavado para arcilla activada ( $\pm 0.5$ )				
	104°C	132°C	160°C	188°C	216°C
60	285.0	343.0	254.0	341.5	247.5
70	275.0	186.0	306.0	318.0	250.0
80	293.0	217.0	296.0	297.5	409.0
90	312.0	233.5	282.5	275.5	300.0
100	275.0	234.0	259.0	235.0	301.0

V.F. = del inglés *volatile free*, o bien, la masa de arcilla que se alcanza después de calentar el material a 927°C (1700°F) hasta que llegue a masa constante

**Tabla 12.5**  
**Masa para alícuota de 5.00ml ( $\pm 0.05$ ) y para el volumen total de la**  
**solución de lavado**

Corrida A			
104°C			
Dosis de ácido en base al V.F. %	Masa de beaker g ( $\pm 0.0001$ )	Masa beaker + solución g ( $\pm 0.0001$ )	Masa de solución g ( $\pm 0.0001$ )
60	109.8182	114.9083	5.0901
	101.8408	106.9621	5.1213
	99.9757	105.0600	5.0843
<b>Masa promedio de solución para alícuota de 5ml (<math>\pm 0.05</math>)</b>		5.0986	(g $\pm 0.0001$ )
<b>Masa de solución para volumen total de 280.0ml (<math>\pm 0.5</math>)</b>		285.5	(g $\pm 0.5$ )
70	109.8167	114.9079	5.0912
	101.8386	106.9253	5.0867
	99.9723	105.0563	5.0840
<b>Masa promedio de solución para alícuota de 5ml (<math>\pm 0.05</math>)</b>		5.0873	(g $\pm 0.0001$ )
<b>Masa de solución para volumen total de 325.0ml (<math>\pm 0.5</math>)</b>		330.7	(g $\pm 0.5$ )
80	109.8162	114.9234	5.1072
	101.8406	106.9367	5.0961
	99.9723	105.1053	5.1330
<b>Masa promedio de solución para alícuota de 5ml (<math>\pm 0.05</math>)</b>		5.1121	(g $\pm 0.0001$ )
<b>Masa de solución para volumen total de 295.0ml (<math>\pm 0.5</math>)</b>		301.6	(g $\pm 0.5$ )
90	109.8177	114.9149	5.0972
	101.8404	106.9272	5.0868
	99.9737	105.0784	5.1047
<b>Masa promedio de solución para alícuota de 5ml (<math>\pm 0.05</math>)</b>		5.0962	(g $\pm 0.0001$ )
<b>Masa de solución para volumen total de 385.5ml (<math>\pm 0.5</math>)</b>		392.9	(g $\pm 0.5$ )
100	109.8175	114.9130	5.0955
	101.8403	106.9446	5.1043
	99.9726	105.0924	5.1198
<b>Masa promedio de solución para alícuota de 5ml (<math>\pm 0.05</math>)</b>		5.1065	(g $\pm 0.0001$ )
<b>Masa de solución para volumen total de 367.5ml (<math>\pm 0.5</math>)</b>		375.3	(g $\pm 0.5$ )
132°C			
Dosis de ácido en base al V.F. %	Masa de beaker g ( $\pm 0.0001$ )	Masa beaker + solución g ( $\pm 0.0001$ )	Masa de solución g ( $\pm 0.0001$ )
60	109.8179	114.8809	5.0630
	101.8395	106.9125	5.0730
	99.9736	105.0373	5.0637
<b>Masa promedio de solución para alícuota de 5ml (<math>\pm 0.05</math>)</b>		5.0666	(g $\pm 0.0001$ )
<b>Masa de solución para volumen total de 286.0ml (<math>\pm 0.5</math>)</b>		289.8	(g $\pm 0.5$ )
70	109.8173	114.8880	5.0707
	101.8395	106.9194	5.0799
	99.9729	105.0653	5.0924
<b>Masa promedio de solución para alícuota de 5ml (<math>\pm 0.05</math>)</b>		5.0810	(g $\pm 0.0001$ )
<b>Masa de solución para volumen total de 340.5ml (<math>\pm 0.5</math>)</b>		346.0	(g $\pm 0.5$ )

V.F. = del inglés *volatile free*, o bien, la masa de arcilla que se alcanza después de calentar el material a 927°C(1700°F) hasta que llegue a masa constante.

... Continuación de tabla 12.5

Corrida A			
80	109.8185	114.9193	5.1008
	101.8407	106.9525	5.1118
	99.9736	105.0793	5.1057
<b>Masa promedio de solución para alicuota de 5ml (<math>\pm 0.05</math>)</b>		5.1061	(g $\pm 0.0001$ )
<b>Masa de solución para volumen total de 272.0ml (<math>\pm 0.5</math>)</b>		277.8	(g $\pm 0.5$ )
90	109.8181	114.9628	5.1447
	101.8405	106.9627	5.1222
	99.9737	105.0878	5.1141
<b>Masa promedio de solución para alicuota de 5ml (<math>\pm 0.05</math>)</b>		5.1270	(g $\pm 0.0001$ )
<b>Masa de solución para volumen total de 266.0ml (<math>\pm 0.5</math>)</b>		272.8	(g $\pm 0.5$ )
100	109.8181	114.9844	5.1663
	101.8402	106.9967	5.1565
	99.9724	105.1162	5.1438
<b>Masa promedio de solución para alicuota de 5ml (<math>\pm 0.05</math>)</b>		5.1555	(g $\pm 0.0001$ )
<b>Masa de solución para volumen total de 250.5ml (<math>\pm 0.5</math>)</b>		258.3	(g $\pm 0.5$ )
160°C			
Dosis de ácido en base al V.F. %	Masa de beaker g ( $\pm 0.0001$ )	Masa beaker + solución g ( $\pm 0.0001$ )	Masa de solución g ( $\pm 0.0001$ )
60	109.8164	114.8820	5.0656
	101.8385	106.9075	5.0690
	99.9719	105.0314	5.0595
<b>Masa promedio de solución para alicuota de 5ml (<math>\pm 0.05</math>)</b>		5.0647	(g $\pm 0.0001$ )
<b>Masa de solución para volumen total de 335.0ml (<math>\pm 0.5</math>)</b>		339.3	(g $\pm 0.5$ )
70	109.8153	114.9194	5.1041
	101.8386	106.9339	5.0953
	99.9715	105.0526	5.0811
<b>Masa promedio de solución para alicuota de 5ml (<math>\pm 0.05</math>)</b>		5.0935	(g $\pm 0.0001$ )
<b>Masa de solución para volumen total de 310.0ml (<math>\pm 0.5</math>)</b>		315.8	(g $\pm 0.5$ )
80	109.8168	114.8790	5.0622
	101.8389	106.9246	5.0857
	99.9720	105.0372	5.0652
<b>Masa promedio de solución para alicuota de 5ml (<math>\pm 0.05</math>)</b>		5.0710	(g $\pm 0.0001$ )
<b>Masa de solución para volumen total de 389.0ml (<math>\pm 0.5</math>)</b>		394.5	(g $\pm 0.5$ )
90	109.8155	114.9473	5.1318
	101.8374	106.9677	5.1303
	99.9714	105.0926	5.1212
<b>Masa promedio de solución para alicuota de 5ml (<math>\pm 0.05</math>)</b>		5.1278	(g $\pm 0.0001$ )
<b>Masa de solución para volumen total de 253.0ml (<math>\pm 0.5</math>)</b>		259.5	(g $\pm 0.5$ )
100	109.8184	114.9546	5.1362
	101.8389	106.9809	5.1420
	99.9723	105.1075	5.1352
<b>Masa promedio de solución para alicuota de 5ml (<math>\pm 0.05</math>)</b>		5.1378	(g $\pm 0.0001$ )
<b>Masa de solución para volumen total de 261.5ml (<math>\pm 0.5</math>)</b>		268.7	(g $\pm 0.5$ )

... Continuación tabla 12.5

Corrida A			
188°C			
Dosis de ácido en base al V.F. %	Masa de beaker g ( $\pm 0.0001$ )	Masa beaker + solución g ( $\pm 0.0001$ )	Masa de solución g ( $\pm 0.0001$ )
60	109.8164	114.8820	5.0656
	101.8385	106.9075	5.0690
	99.9719	105.0314	5.0595
<b>Masa promedio de solución para alicuota de 5ml (<math>\pm 0.05</math>)</b>		5.0647	(g $\pm 0.0001$ )
<b>Masa de solución para volumen total de 267.0ml (<math>\pm 0.5</math>)</b>		270.5	(g $\pm 0.5$ )
70	109.8153	114.9194	5.1041
	101.8386	106.9339	5.0953
	99.9715	105.0526	5.0811
<b>Masa promedio de solución para alicuota de 5ml (<math>\pm 0.05</math>)</b>		5.0935	(g $\pm 0.0001$ )
<b>Masa de solución para volumen total de 312.0ml (<math>\pm 0.5</math>)</b>		317.8	(g $\pm 0.5$ )
80	109.8168	114.8790	5.0622
	101.8389	106.9246	5.0857
	99.9720	105.0372	5.0652
<b>Masa promedio de solución para alicuota de 5ml (<math>\pm 0.05</math>)</b>		5.0710	(g $\pm 0.0001$ )
<b>Masa de solución para volumen total de 287.0ml (<math>\pm 0.5</math>)</b>		291.1	(g $\pm 0.5$ )
90	109.8155	114.9473	5.1318
	101.8374	106.9677	5.1303
	99.9714	105.0926	5.1212
<b>Masa promedio de solución para alicuota de 5ml (<math>\pm 0.05</math>)</b>		5.1278	(g $\pm 0.0001$ )
<b>Masa de solución para volumen total de 245.0ml (<math>\pm 0.5</math>)</b>		251.3	(g $\pm 0.5$ )
100	109.8184	114.9546	5.1362
	101.8389	106.9809	5.1420
	99.9723	105.1075	5.1352
<b>Masa promedio de solución para alicuota de 5ml (<math>\pm 0.05</math>)</b>		5.1378	(g $\pm 0.0001$ )
<b>Masa de solución para volumen total de 347.0ml (<math>\pm 0.5</math>)</b>		356.6	(g $\pm 0.5$ )
216°C			
Dosis de ácido en base al V.F. %	Masa de beaker g ( $\pm 0.0001$ )	Masa beaker + solución g ( $\pm 0.0001$ )	Masa de solución g ( $\pm 0.0001$ )
60	109.8164	114.9456	5.1292
	101.8394	106.8434	5.0040
	99.9731	105.0847	5.1116
<b>Masa promedio de solución para alicuota de 5ml (<math>\pm 0.05</math>)</b>		5.0816	(g $\pm 0.0001$ )
<b>Masa de solución para volumen total de 292.5ml (<math>\pm 0.5</math>)</b>		297.3	(g $\pm 0.5$ )
70	109.8173	114.9606	5.1433
	101.8393	106.9961	5.1568
	99.9728	105.1189	5.1461
<b>Masa promedio de solución para alicuota de 5ml (<math>\pm 0.05</math>)</b>		5.1487	(g $\pm 0.0001$ )
<b>Masa de solución para volumen total de 262.5ml (<math>\pm 0.5</math>)</b>		270.3	(g $\pm 0.5$ )
80	109.8169	114.9106	5.0937
	101.8390	106.9472	5.1082
	99.9718	105.0605	5.0887
<b>Masa promedio de solución para alicuota de 5ml (<math>\pm 0.05</math>)</b>		5.0969	(g $\pm 0.0001$ )
<b>Masa de solución para volumen total de 331.0ml (<math>\pm 0.5</math>)</b>		337.4	(g $\pm 0.5$ )

... Continuación tabla 12.5

Corrida A			
90	109.8152	114.9362	5.1210
	101.8376	106.9721	5.1345
	99.9711	105.0969	5.1258
Masa promedio de solución para alícuota de 5ml ( $\pm 0.05$ )		5.1271	(g $\pm 0.0001$ )
Masa de solución para volumen total de 309.0ml ( $\pm 0.5$ )		316.9	(g $\pm 0.5$ )
100	109.8154	114.9639	5.1485
	101.8369	106.9761	5.1392
	99.9699	105.1283	5.1584
Masa promedio de solución para alícuota de 5ml ( $\pm 0.05$ )		5.1487	(g $\pm 0.0001$ )
Masa de solución para volumen total de 273.0ml ( $\pm 0.5$ )		281.1	(g $\pm 0.5$ )
Corrida B			
104°C			
Dosis de ácido en base al V.F. %	Masa de beaker g ( $\pm 0.0001$ )	Masa beaker + solución g ( $\pm 0.0001$ )	Masa de solución g ( $\pm 0.0001$ )
60	109.8171	114.8884	5.0713
	101.8390	106.9439	5.1049
	99.9726	105.0409	5.0683
Masa promedio de solución para alícuota de 5ml ( $\pm 0.05$ )		5.0815	(g $\pm 0.0001$ )
Masa de solución para volumen total de 285.0ml ( $\pm 0.5$ )		289.6	(g $\pm 0.5$ )
70	109.8174	114.9069	5.0895
	101.8400	106.9371	5.0971
	99.9729	105.0594	5.0865
Masa promedio de solución para alícuota de 5ml ( $\pm 0.05$ )		5.0910	(g $\pm 0.0001$ )
Masa de solución para volumen total de 275.0ml ( $\pm 0.5$ )		280.0	(g $\pm 0.5$ )
80	109.8166	114.9229	5.1063
	101.8394	106.8954	5.0560
	99.9728	105.0835	5.1107
Masa promedio de solución para alícuota de 5ml ( $\pm 0.05$ )		5.0910	(g $\pm 0.0001$ )
Masa de solución para volumen total de 293.0ml ( $\pm 0.5$ )		298.3	(g $\pm 0.5$ )
90	109.8186	114.9192	5.1006
	101.8409	106.9463	5.1054
	99.9741	105.0821	5.1080
Masa promedio de solución para alícuota de 5ml ( $\pm 0.05$ )		5.1047	(g $\pm 0.0001$ )
Masa de solución para volumen total de 312.0ml ( $\pm 0.5$ )		318.5	(g $\pm 0.5$ )
100	109.8179	114.9540	5.1361
	101.8406	106.9827	5.1421
	99.9737	105.1012	5.1275
Masa promedio de solución para alícuota de 5ml ( $\pm 0.05$ )		5.1352	(g $\pm 0.0001$ )
Masa de solución para volumen total de 275.0ml ( $\pm 0.5$ )		282.4	(g $\pm 0.5$ )

... Continuación tabla 12.5

Corrida B			
132°C			
Dosis de ácido en base al V.F. %	Masa de beaker g ( $\pm 0.0001$ )	Masa beaker + solución g ( $\pm 0.0001$ )	Masa de solución g ( $\pm 0.0001$ )
60	109.8180	114.8867	5.0687
	101.8403	106.9115	5.0712
	99.9736	105.0166	5.0430
Masa promedio de solución para alicuota de 5ml ( $\pm 0.05$ )		5.0610	(g $\pm 0.0001$ )
Masa de solución para volumen total de 343.0ml ( $\pm 0.5$ )		347.2	(g $\pm 0.5$ )
70	109.8171	114.9676	5.1505
	101.8404	106.9989	5.1585
	99.9742	105.1235	5.1493
Masa promedio de solución para alicuota de 5ml ( $\pm 0.05$ )		5.1528	(g $\pm 0.0001$ )
Masa de solución para volumen total de 186.0ml ( $\pm 0.5$ )		191.7	(g $\pm 0.5$ )
80	109.8157	114.9720	5.1563
	101.8381	106.9993	5.1612
	99.9717	105.1194	5.1477
Masa promedio de solución para alicuota de 5ml ( $\pm 0.05$ )		5.1551	(g $\pm 0.0001$ )
Masa de solución para volumen total de 217.0ml ( $\pm 0.5$ )		223.7	(g $\pm 0.5$ )
90	109.8153	114.9541	5.1388
	101.8382	106.9927	5.1545
	99.9715	105.1282	5.1567
Masa promedio de solución para alicuota de 5ml ( $\pm 0.05$ )		5.1500	(g $\pm 0.0001$ )
Masa de solución para volumen total de 233.5ml ( $\pm 0.5$ )		240.5	(g $\pm 0.5$ )
100	109.8160	114.9771	5.1611
	101.8383	107.0213	5.1830
	99.9721	105.1257	5.1536
Masa promedio de solución para alicuota de 5ml ( $\pm 0.05$ )		5.1659	(g $\pm 0.0001$ )
Masa de solución para volumen total de 234.0ml ( $\pm 0.5$ )		241.8	(g $\pm 0.5$ )
160°C			
Dosis de ácido en base al V.F. %	Masa de beaker g ( $\pm 0.0001$ )	Masa beaker + solución g ( $\pm 0.0001$ )	Masa de solución g ( $\pm 0.0001$ )
60	109.8168	114.9147	5.0979
	101.8388	106.9447	5.1059
	99.9723	105.0604	5.0881
Masa promedio de solución para alicuota de 5ml ( $\pm 0.05$ )		5.0973	(g $\pm 0.0001$ )
Masa de solución para volumen total de 254.0ml ( $\pm 0.5$ )		258.9	(g $\pm 0.5$ )
70	109.8166	114.8984	5.0818
	101.8391	106.9044	5.0653
	99.9724	105.0519	5.0795
Masa promedio de solución para alicuota de 5ml ( $\pm 0.05$ )		5.0755	(g $\pm 0.0001$ )
Masa de solución para volumen total de 306.0ml ( $\pm 0.5$ )		310.6	(g $\pm 0.5$ )
80	109.8164	114.9126	5.0962
	101.8389	106.9353	5.0964
	99.9723	105.0661	5.0938
Masa promedio de solución para alicuota de 5ml ( $\pm 0.05$ )		5.0955	(g $\pm 0.0001$ )
Masa de solución para volumen total de 296.0ml ( $\pm 0.5$ )		301.7	(g $\pm 0.5$ )

... Continuación tabla 12.5

Corrida B			
90	109.8157	114.9680	5.1523
	101.8383	106.9578	5.1195
	99.9716	105.0858	5.1142
<b>Masa promedio de solución para alícuota de 5ml (<math>\pm 0.05</math>)</b>		5.1287	(g $\pm 0.0001$ )
<b>Masa de solución para volumen total de 282.5ml (<math>\pm 0.5</math>)</b>		289.8	(g $\pm 0.5$ )
100	109.8168	114.9625	5.1457
	101.8375	106.9875	5.1500
	99.9816	105.1210	5.1394
<b>Masa promedio de solución para alícuota de 5ml (<math>\pm 0.05</math>)</b>		5.1450	(g $\pm 0.0001$ )
<b>Masa de solución para volumen total de 259.0ml (<math>\pm 0.5</math>)</b>		266.5	(g $\pm 0.5$ )
188°C			
Dosis de ácido en base al V.F. %	Masa de beaker g ( $\pm 0.0001$ )	Masa beaker + solución g ( $\pm 0.0001$ )	Masa de solución g ( $\pm 0.0001$ )
60	109.8164	114.8811	5.0647
	101.8386	106.9069	5.0683
	99.9714	105.0308	5.0594
<b>Masa promedio de solución para alícuota de 5ml (<math>\pm 0.05</math>)</b>		5.0641	(g $\pm 0.0001$ )
<b>Masa de solución para volumen total de 341.5ml (<math>\pm 0.5</math>)</b>		345.9	(g $\pm 0.5$ )
70	109.8166	114.8960	5.0794
	101.8383	106.9145	5.0762
	99.9719	105.0600	5.0881
<b>Masa promedio de solución para alícuota de 5ml (<math>\pm 0.05</math>)</b>		5.0812	(g $\pm 0.0001$ )
<b>Masa de solución para volumen total de 318.0ml (<math>\pm 0.5</math>)</b>		323.2	(g $\pm 0.5$ )
80	109.8164	114.9051	5.0887
	101.8380	106.9378	5.0998
	99.9722	105.0753	5.1031
<b>Masa promedio de solución para alícuota de 5ml (<math>\pm 0.05</math>)</b>		5.0972	(g $\pm 0.0001$ )
<b>Masa de solución para volumen total de 297.5ml (<math>\pm 0.5</math>)</b>		303.3	(g $\pm 0.5$ )
90	109.8160	114.9478	5.1318
	101.8382	106.9716	5.1334
	99.9716	105.1076	5.1360
<b>Masa promedio de solución para alícuota de 5ml (<math>\pm 0.05</math>)</b>		5.1337	(g $\pm 0.0001$ )
<b>Masa de solución para volumen total de 275.5ml (<math>\pm 0.5</math>)</b>		282.9	(g $\pm 0.5$ )
100	109.8163	114.9928	5.1765
	101.8384	106.9900	5.1516
	99.9725	105.1518	5.1793
<b>Masa promedio de solución para alícuota de 5ml (<math>\pm 0.05</math>)</b>		5.1691	(g $\pm 0.0001$ )
<b>Masa de solución para volumen total de 235.0ml (<math>\pm 0.5</math>)</b>		242.9	(g $\pm 0.5$ )

... Continuación tabla 12.5

Corrida B			
216°C			
Dosis de ácido en base al V.F. %	Masa de beaker g ( $\pm 0.0001$ )	Masa beaker + solución g ( $\pm 0.0001$ )	Masa de solución g ( $\pm 0.0001$ )
60	109.8154	114.9442	5.1288
	101.8374	106.9786	5.1412
	99.9706	105.0925	5.1219
<b>Masa promedio de solución para alícuota de 5ml (<math>\pm 0.05</math>)</b>		5.1306	(g $\pm 0.0001$ )
<b>Masa de solución para volumen total de 247.5ml (<math>\pm 0.5</math>)</b>		254.0	(g $\pm 0.5$ )
70	109.8157	114.9592	5.1435
	101.8371	106.9787	5.1416
	99.9709	105.1300	5.1591
<b>Masa promedio de solución para alícuota de 5ml (<math>\pm 0.05</math>)</b>		5.1481	(g $\pm 0.0001$ )
<b>Masa de solución para volumen total de 250.0ml (<math>\pm 0.5</math>)</b>		257.4	(g $\pm 0.5$ )
80	109.8163	114.9282	5.1119
	101.8381	106.9446	5.1065
	99.9716	105.0642	5.0926
<b>Masa promedio de solución para alícuota de 5ml (<math>\pm 0.05</math>)</b>		5.1037	(g $\pm 0.0001$ )
<b>Masa de solución para volumen total de 409.0ml (<math>\pm 0.5</math>)</b>		417.5	(g $\pm 0.5$ )
90	109.8160	114.9335	5.1175
	101.8376	106.9549	5.1173
	99.9709	105.0939	5.1230
<b>Masa promedio de solución para alícuota de 5ml (<math>\pm 0.05</math>)</b>		5.1193	(g $\pm 0.0001$ )
<b>Masa de solución para volumen total de 300.0ml (<math>\pm 0.5</math>)</b>		307.2	(g $\pm 0.5$ )
100	109.8154	114.9419	5.1265
	101.8385	106.9661	5.1276
	99.9709	105.1044	5.1335
<b>Masa promedio de solución para alícuota de 5ml (<math>\pm 0.05</math>)</b>		5.1292	(g $\pm 0.0001$ )
<b>Masa de solución para volumen total de 301.0ml (<math>\pm 0.5</math>)</b>		308.8	(g $\pm 0.5$ )

A continuación se presenta la densidad del agua de lavado. De acuerdo a la tabla 12.5, ésta se calcula de la forma que presenta a continuación.

**Ejemplo:**

- Muestra de corrida A,  
Temperatura 104°C,  
60% de ácido sulfúrico (m/m).  
Masa promedio de agua de lavado  
para alícuota de 5.00 ml ( $\pm 0.05$ ) = 5.0986g ( $\pm 0.0001$ )
- Cálculo de densidad:  
Densidad = 5.0986g ( $\pm 0.0001$ ) / 5.00ml ( $\pm 0.05$ )

$$= 1.02\text{g/ml } (\pm 0.01)$$

- Las densidades para la corrida A y B se calculan en forma análoga al ejemplo anterior y en base a la tabla 12.5 como se mencionó anteriormente. Los resultados se presentan en la tabla 12.6.

**Tabla 12.6**  
**Densidad de agua de lavado**

Dosis de ácido en base al V.F. %	Corrida A Densidad de agua de lavado g/ml ( $\pm 0.01$ )				
	104°C	132°C	160°C	188°C	216°C
60	1.02	1.01	1.01	1.01	1.02
70	1.02	1.02	1.02	1.02	1.03
80	1.02	1.02	1.01	1.01	1.02
90	1.02	1.03	1.03	1.03	1.03
100	1.02	1.03	1.03	1.03	1.03
Dosis de ácido en base al V.F. %	Corrida B Densidad de agua de lavado g/ml ( $\pm 0.01$ )				
	104°C	132°C	160°C	188°C	216°C
60	1.02	1.01	1.02	1.01	1.03
70	1.02	1.03	1.02	1.02	1.03
80	1.02	1.03	1.02	1.02	1.02
90	1.02	1.03	1.03	1.03	1.02
100	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03

V.F. = del inglés *volatile free*, o bien, la masa de arcilla que se alcanza después de calentar el material a 927°C (1700°F) hasta que llegue a masa constante

2. **Determinación de sulfatos y alúmina teórica combinada.** Los cálculos para la determinación de sulfatos y alúmina teórica combinada se efectuaron en base al Capítulo VII - Metodología, sección b, inciso 1. A continuación se presenta un ejemplo para el cálculo de los anteriores.

**Ejemplo:**

- Muestra de corrida A,  
Temperatura 104°C,  
60% de dosis de ácido sulfúrico (m/m).  
Densidad = 1.02g/ml ( $\pm 0.01$ ) (ver tabla 12.6).  
Volumen de muestra de agua de lavado utilizado = 1.00ml ( $\pm 0.05$ )
- Porcentaje de ion sulfato total en solución (% SO<sub>4</sub>):  
V = 1.28ml ( $\pm 0.05$ ) NaOH (valor promedio) = Volumen de NaOH utilizados en la titulación (ver tabla 12.7).  
N = 0.4717N NaOH = Concentración de NaOH.  
P.M. = 1.02g ( $\pm 0.01$ ) = Masa de muestra para 1ml de solución de agua de lavado.  
**% SO<sub>4</sub> = (V \* N \* 4.8) / P.M.**  
% SO<sub>4</sub> = 1.28ml ( $\pm 0.05$ ) \* 0.4717N NaOH \* 4.8 / 1.02g ( $\pm 0.01$ )  
% SO<sub>4</sub> = 2.8% ( $\pm 0.1$ )
- Porcentaje de alúmina teórico según el %SO<sub>4</sub>:  
**% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = (V \* N \* 1.7) / P.M.**  
% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1.28ml ( $\pm 0.05$ ) \* 0.4717N NaOH \* 1.7 / 1.02g ( $\pm 0.01$ )  
% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1.0% ( $\pm 0.1$ )

Los volúmenes utilizados para la valoración con NaOH se encuentran en la tabla 12.7. Los resultados tanto para ion sulfato total en solución y la alúmina teórica correspondiente se encuentran en la tabla 12.8 y 12.9 respectivamente.

**Tabla 12.7**  
**Volumen de NaOH 0.4717N empleado para titular alícuota de 1.00ml ( $\pm 0.05$ ) del**  
**agua de lavado de arcilla**

Dosis de ácido en base al V.F. %	Corrida A ml NaOH 0.4717N ( $\pm 0.01$ )				
	104°C	132°C	160°C	188°C	216°C
60	1.30	1.20	1.00	1.30	1.20
	1.30	1.25	1.10	1.30	1.30
	1.25	1.27	1.10	1.40	1.37
Promedio	1.28	1.24	1.07	1.33	1.29
70	1.30	1.15	1.30	1.30	1.50
	1.30	1.25	1.40	1.30	1.60
	1.30	1.25	1.40	1.30	1.60
Promedio	1.30	1.22	1.37	1.30	1.57
80	1.50	1.65	1.20	1.60	1.40
	1.60	1.75	1.30	1.35	1.50
	1.60	1.75	1.20	1.60	1.40
Promedio	1.57	1.72	1.23	1.52	1.43
90	1.40	1.80	2.00	2.10	1.70
	1.30	1.90	2.10	2.10	1.75
	1.40	1.95	2.10	2.10	1.80
Promedio	1.37	1.88	2.07	2.10	1.75
100	1.60	2.20	2.15	1.70	2.20
	1.60	2.40	2.20	1.70	2.20
	1.60	2.38	2.20	1.70	2.20
Promedio	1.60	2.33	2.18	1.70	2.20

V.F. = del inglés *volatile free*, o bien, la masa de arcilla que se alcanza después de calentar el material a 927°C (1700°F) hasta que llegue a masa constante

... Continuación tabla 12.7

Dosis de ácido en base al V.F. %	Corrida B ml NaOH 0.4717N ( $\pm 0.01$ )				
	104°C	132°C	160°C	188°C	216°C
60	1.10	1.00	1.40	1.05	1.60
	1.30	1.05	1.50	1.10	1.65
	1.25	1.00	1.50	1.10	1.60
Promedio	1.22	1.02	1.47	1.08	1.62
70	1.40	2.15	1.30	1.30	1.75
	1.50	2.30	1.40	1.30	1.80
	1.55	2.25	1.40	1.30	1.75
Promedio	1.48	2.23	1.37	1.30	1.77
80	1.60	2.10	1.55	1.50	1.30
	1.65	2.15	1.60	1.65	1.30
	1.65	2.10	1.60	1.65	1.35
Promedio	1.63	2.12	1.58	1.60	1.32
90	1.70	2.10	1.85	1.90	1.70
	1.80	2.25	1.90	2.00	1.80
	1.75	2.20	1.90	1.97	1.80
Promedio	1.75	2.18	1.88	1.96	1.77
100	2.05	2.40	2.20	2.50	1.95
	2.15	2.50	2.25	2.55	2.00
	2.10	2.50	2.30	2.50	1.95
Promedio	2.10	2.47	2.25	2.52	1.97

**Tabla 12.8**  
**Porcentaje de ion sulfato total en solución**

Dosis de ácido en base al V.F. %	Corrida A % SO <sub>4</sub> (± 0.1)				
	104°C	132°C	160°C	188°C	216°C
60	2.8	2.8	2.4	3.0	2.9
70	2.9	2.7	3.0	2.9	3.4
80	3.5	3.8	2.8	3.4	3.2
90	3.0	4.2	4.6	4.6	3.9
100	3.5	5.1	4.8	3.7	4.8
Dosis de ácido en base al V.F. %	Corrida B % SO <sub>4</sub> (± 0.1)				
	104°C	132°C	160°C	188°C	216°C
60	2.7	2.3	3.3	2.4	3.6
70	3.3	4.9	3.0	2.9	3.9
80	3.6	4.6	3.5	3.6	2.9
90	3.9	4.8	4.2	4.3	3.9
100	4.6	5.4	5.0	5.5	4.3

V.F. = del inglés *volatile free*, o bien, la masa de arcilla que se alcanza después de calentar el material a 927°C (1700°F) hasta que llegue a masa constante

**Tabla 12.9**  
**Porcentaje de alúmina teórico según el %SO<sub>4</sub>**

Dosis de ácido en base al V.F. %	Corrida A % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (± 0.1)				
	104°C	132°C	160°C	188°C	216°C
60	1.0	1.0	0.8	1.1	1.0
70	1.0	1.0	1.1	1.0	1.2
80	1.2	1.3	1.0	1.2	1.1
90	1.1	1.5	1.6	1.6	1.4
100	1.3	1.8	1.7	1.3	1.7
Dosis de ácido en base al V.F. %	Corrida B % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (± 0.1)				
	104°C	132°C	160°C	188°C	216°C
60	1.0	0.8	1.2	0.9	1.3
70	1.2	1.7	1.1	1.0	1.4
80	1.3	1.6	1.2	1.3	1.0
90	1.4	1.7	1.5	1.5	1.4
100	1.6	1.9	1.8	2.0	1.5

V.F. = del inglés *volatile free*, o bien, la masa de arcilla que se alcanza después de calentar el material a 927°C (1700°F) hasta que llegue a masa constante

3. **Determinación de ácido libre.** Los cálculos para la determinación de ácido libre se efectuaron en base al Capítulo VII - Metodología, sección b, inciso 2. A continuación se presenta un ejemplo para el cálculo del anterior.

**Ejemplo:**

- Muestra de corrida A,  
Temperatura 104°C,  
60% de dosis de ácido sulfúrico (m/m).  
Densidad = 1.02g/ml (± 0.01) (ver tabla 12.6).  
Volumen de muestra de agua de lavado utilizado = 1.00ml (± 0.05)
- Porcentaje de ácido sulfúrico libre (% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>):  
D = 1.12ml (± 0.05) NaOH (valor promedio) = Volumen de NaOH utilizados en la

titulación (ver tabla 12.10).

$N = 0.4717N$  NaOH = Concentración de NaOH.

P.M. = 1.02g ( $\pm 0.01$ ) = Masa de muestra para 1ml de solución de agua de lavado.

$\% H_2SO_4 = (D * 2.4649) / P.M.$

$\% H_2SO_4 = 1.12ml (\pm 0.05) * 2.4649 / 1.02g (\pm 0.01)$

$\% H_2SO_4 = 2.7\% (\pm 0.1)$

Los volúmenes utilizados para la valoración con NaOH se encuentran en la tabla 12.10.

El resultado de ácido sulfúrico libre en solución se encuentra en la tabla 12.11.

**Tabla 12.10**

**Volumen de NaOH 0.4717N y 0.4673N empleado para titular alícuota de 1.00ml ( $\pm 0.05$ ) del agua de lavado de arcilla**

Dosis de ácido en base al V.F. %	Corrida A ml NaOH 0.4717N* y 0.4673N ( $\pm 0.01$ )				
	104°C*	132°C*	160°C*	188°C	216°C
60	1.10	1.10	0.95	0.90	0.25
	1.10	1.15	0.90	0.90	0.30
	1.15	1.10	0.95	1.00	0.30
Promedio	1.12	1.12	0.93	0.93	0.28
70	1.10	1.10	1.20	1.05	0.40
	1.10	1.20	1.25	1.10	0.40
	1.10	1.10	1.25	1.05	0.40
Promedio	1.10	1.13	1.23	1.07	0.40
80	1.50	1.70	1.10	1.40	1.10
	1.40	1.70	1.10	1.40	1.10
	1.40	1.70	1.10	1.40	1.10
Promedio	1.43	1.70	1.10	1.40	1.10
90	1.30	1.90	1.90	1.80	1.40
	1.30	1.85	1.90	1.85	1.40
	1.30	1.85	1.95	1.80	1.40
Promedio	1.30	1.87	1.92	1.82	1.40
100	1.50	2.20	2.10	1.55	1.70
	1.50	2.30	2.05	1.60	1.80
	1.55	2.30	2.10	1.60	1.70
Promedio	1.52	2.27	2.08	1.58	1.73

V.F. = del inglés *volatile free*, o bien, la masa de arcilla que se alcanza después de calentar el material a 927°C (1700°F) hasta que llegue a masa constante

... Continuación tabla 12.10

Dosis de ácido en base al V.F. %	Corrida B ml NaOH 0.4717N* y 0.4673N ( $\pm 0.01$ )				
	104°C*	132°C*	160°C	188°C	216°C
60	1.10	0.90	1.15	0.85	0.25
	1.10	0.90	1.15	0.85	0.30
	1.10	0.90	1.15	0.80	0.20
Promedio	1.10	0.90	1.15	0.83	0.25
70	1.40	2.10	1.20	1.15	0.65
	1.40	2.20	1.20	1.15	0.65
	1.35	2.20	1.20	1.10	0.65
Promedio	1.38	2.17	1.20	1.13	0.65
80	1.60	2.10	1.45	1.40	0.20
	1.60	2.05	1.40	1.50	0.20
	1.50	2.10	1.40	1.40	0.20
Promedio	1.57	2.08	1.42	1.43	0.20
90	1.65	2.20	1.75	1.60	1.50
	1.70	2.20	1.70	1.60	1.50
	1.65	2.25	1.75	1.65	1.50
Promedio	1.67	2.22	1.73	1.62	1.50
100	2.05	2.50	2.25	2.25	1.75
	2.10	2.50	2.20	2.25	1.80
	2.05	2.50	2.10	2.30	1.80
Promedio	2.07	2.50	2.18	2.27	1.78

**Tabla 12.11**  
**Porcentaje de ácido libre en agua de lavado**

Dosis de ácido en base al V.F. %	Corrida A % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (± 0.1)				
	104°C	132°C	160°C	188°C	216°C
60	2.7	2.7	2.3	2.3	0.7
70	2.7	2.7	3.0	2.6	1.0
80	3.5	4.1	2.7	3.4	2.7
90	3.1	4.5	4.6	4.4	3.4
100	3.7	5.4	5.0	3.8	4.1
Dosis de ácido en base al V.F. %	Corrida B % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (± 0.1)				
	104°C	132°C	160°C	188°C	216°C
60	2.7	2.2	2.8	2.0	0.6
70	3.3	5.2	2.9	2.7	1.6
80	3.8	5.0	3.4	3.5	0.5
90	4.0	5.3	4.2	3.9	3.6
100	5.0	6.0	5.2	5.4	4.3

V.F. = del inglés *volatile free*, o bien, la masa de arcilla que se alcanza después de calentar el material a 927°C (1700°F) hasta que llegue a masa constante

**4. Gramos de alúmina extraída en la muestra de caolín de 15g (± 0.0001).**

Los cálculos para determinar la masa de alúmina extraído de la arcilla se efectuaron en base al Capítulo VII - Metodología, sección b, inciso 1 y 2. A continuación se presenta un ejemplo para el cálculo del anterior.

**Ejemplo:**

- Muestra de corrida A,  
Temperatura 104°C,  
60% de dosis de ácido sulfúrico (m/m).  
Densidad de agua de lavado = 1.02g/ml (± 0.01) (ver tabla 12.6).  
Volumen de muestra de agua de lavado utilizado para análisis = 1.00ml (± 0.05).

Volumen total de agua de lavado utilizada = 280.0ml ( $\pm 0.5$ ) (ver tabla 12.4).

Masa total de agua de lavado utilizada = 285.5g ( $\pm 0.05$ ) (ver tabla 12.5).

- Porcentaje de ion sulfato (% SO<sub>4</sub>) que reaccionó con alúmina:  
 $\% SO_4 \text{ reaccionó con alúmina} = (\% SO_4 \text{ total, tabla \# 8}) - (\% SO_4 \text{ de ácido libre})$   
 $\% SO_4 \text{ de ácido libre} = (\% H_2SO_4 \text{ libre, ver tabla 12.11}) * (96.06 \text{ g } SO_4 / 98.08 \text{ g } H_2SO_4)$
- Cálculo del porcentaje de ion sulfato (% SO<sub>4</sub>) que reaccionó con alúmina:  
 $\% SO_4 \text{ total} = 2.8\% \pm 0.1$  (ver tabla 12.8).  
 $\% SO_4 \text{ de ácido libre} = 2.7\% \pm 0.1$  (ver tabla 12.11) \* (96.06 g SO<sub>4</sub> / 98.08 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)  
 $\% SO_4 \text{ de ácido libre} = 2.6\% \pm 0.1$   
 $\% SO_4 \text{ que reaccionó con alúmina} = 2.8\% \pm 0.1 \text{ } SO_4 \text{ total} - 2.6\% \pm 0.1 \text{ } SO_4 \text{ de ácido libre}$   
 $\% SO_4 \text{ que reaccionó con alúmina} = 0.2\% SO_4 \pm 0.1$
- Porcentaje de alúmina correspondiente (% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>):  
 $\% \text{ de } Al_2O_3 \text{ que reaccionó} = \% SO_4 \text{ que reaccionó con alúmina} * (1.7 / 4.8)$
- Cálculo del porcentaje de alúmina correspondiente (% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>):  
 $\% \text{ de } Al_2O_3 \text{ que reaccionó} = 0.2\% SO_4 \pm 0.1 \text{ que reaccionó con alúmina} * (1.7 / 4.8)$   
 $\% \text{ de } Al_2O_3 \text{ que reaccionó} = 0.1\% Al_2O_3 \pm 0.1$
- Masa de alúmina extraído en alícuota de 1ml ( $\pm 0.05$ ) de agua de lavado:  
 $g \text{ de } Al_2O_3 = (\% \text{ de } Al_2O_3 \text{ que reaccionó}) * (1ml / 100\%) * (\text{Densidad de agua de lavado en g/ml})$
- Cálculo de la masa de alúmina extraído en alícuota de 1ml ( $\pm 0.05$ ) de agua de lavado:  
 $g \text{ de } Al_2O_3 = (0.1\% Al_2O_3 \pm 0.1) * (1ml \pm 0.05 / 100\%) * (1.02g/ml \pm 0.01)$   
 $g \text{ de } Al_2O_3 = 0.001g \pm 0.001$
- Masa total de alúmina extraído en proceso:  
 $g \text{ totales de } Al_2O_3 = (\text{Volumen total de agua de lavado, ver tabla \# 4}) * [ (g Al_2O_3 \text{ extraído} / 1.00ml \pm 0.05 \text{ de alícuota de agua de lavado}), \text{ ver tabla 12.15}]$
- Cálculo de la masa total de alúmina extraído en proceso:

g totales de  $\text{Al}_2\text{O}_3 = (280.0\text{ml} \pm 0.5) * (0.001\text{g} \pm 0.001 \text{ de } \text{Al}_2\text{O}_3 / 1.00\text{ml} \text{ alícuota} \pm 0.05)$

g totales de  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.21\text{g} \pm 0.01$

- Rendimiento del proceso en base a la cantidad de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que contiene el mineral de caolín (ver ANEXO E para análisis químico del caolín):

$$\text{Rendimiento} = (\text{Masa total de } \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ extraído} / 4.26\text{g} \pm 0.01 \text{ de } \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ en el caolín}) * 100\%$$

- Cálculo del rendimiento del proceso:

$$\text{Rendimiento} = (0.21\text{g} \pm 0.01 \text{ de } \text{Al}_2\text{O}_3) / (4.26\text{g} \pm 0.01 \text{ de } \text{Al}_2\text{O}_3) * 100\%$$

$$\text{Rendimiento} = 4.9\% \pm 0.1$$

Los resultados de los anteriores se encuentran en las tablas siguientes.

**Tabla 12.12**

**Porcentaje de ion sulfato proveniente del ácido libre en alícuota de 1ml ( $\pm 0.05$ )**

Dosis de ácido en base al V.F. %	Corrida A % $\text{SO}_4$ ( $\pm 0.1$ ) proveniente de ácido libre				
	104°C	132°C	160°C	188°C	216°C
60	2.6	2.7	2.2	2.2	0.7
70	2.6	2.7	2.9	2.5	0.9
80	3.4	4.0	2.6	3.3	2.6
90	3.1	4.4	4.5	4.3	3.3
100	3.6	5.3	4.9	3.7	4.1
Dosis de ácido en base al V.F. %	Corrida B % $\text{SO}_4$ ( $\pm 0.1$ ) proveniente de ácido libre				
	104°C	132°C	160°C	188°C	216°C
60	2.6	2.1	2.7	2.0	0.6
70	3.3	5.1	2.8	2.7	1.5
80	3.7	4.9	3.4	3.4	0.5
90	3.9	5.2	4.1	3.8	3.5
100	4.9	5.8	5.1	5.3	4.2

V.F. = del inglés *volatile free*, o bien, la masa de arcilla que se alcanza después de calentar el material a 927°C (1700°F) hasta que llegue a masa constante

Tabla 12.13

Porcentaje de ion sulfato que reaccionó con alúmina en alícuota de 1ml ( $\pm 0.05$ )

Dosis de ácido en base al V.F. %	Corrida A % SO <sub>4</sub> ( $\pm 0.1$ ) que reaccionó con alúmina				
	104°C	132°C	160°C	188°C	216°C
60	0.2	0.1	0.2	0.8	2.2
70	0.3	0.0	0.1	0.4	2.5
80	0.1	0.0	0.1	0.1	0.6
90	0.0	0.0	0.1	0.4	0.6
100	0.0	0.0	0.0	0.0	0.8
Dosis de ácido en base al V.F. %	Corrida B % SO <sub>4</sub> ( $\pm 0.1$ ) que reaccionó con alúmina				
	104°C	132°C	160°C	188°C	216°C
60	0.1	0.1	0.5	0.4	3.0
70	0.0	0.0	0.2	0.2	2.4
80	0.0	0.0	0.2	0.2	2.4
90	0.0	0.0	0.1	0.5	0.4
100	0.0	0.0	0.0	0.2	0.1

V.F. = del inglés *volatile free*, o bien, la masa de arcilla que se alcanza después de calentar el material a 927°C (1700°F) hasta que llegue a masa constante

**Tabla 12.14**  
**Porcentaje de alúmina correspondiente en alícuota de 1ml ( $\pm 0.05$ )**

Dosis de ácido en base al V.F. %	Corrida A % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $\pm 0.1$ ) que reaccionó				
	104°C	132°C	160°C	188°C	216°C
60	0.1	0.0	0.1	0.3	0.8
70	0.1	0.0	0.0	0.1	0.9
80	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2
90	0.0	0.0	0.0	0.1	0.2
100	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3
Dosis de ácido en base al V.F. %	Corrida B % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $\pm 0.1$ ) que reaccionó				
	104°C	132°C	160°C	188°C	216°C
60	0.0	0.0	0.2	0.2	1.1
70	0.0	0.0	0.1	0.1	0.8
80	0.0	0.0	0.1	0.1	0.9
90	0.0	0.0	0.0	0.2	0.1
100	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1

V.F. = del inglés *volatile free*, o bien, la masa de arcilla que se alcanza después de calentar el material a 927°C (1700°F) hasta que llegue a masa constante

**Tabla 12.15**  
**Masa de alúmina extraído en alícuota de 1 ml ( $\pm 0.05$ )**

Dosis de ácido en base al V.F. %	Corrida A g Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $\pm 0.001$ ) que reaccionaron				
	104°C	132°C	160°C	188°C	216°C
60	0.001	0.000	0.001	0.003	0.008
70	0.001	0.000	0.000	0.001	0.009
80	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002
90	0.000	0.000	0.000	0.001	0.002
100	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003
Dosis de ácido en base al V.F. %	Corrida B g Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $\pm 0.001$ ) que reaccionaron				
	104°C	132°C	160°C	188°C	216°C
60	0.000	0.000	0.002	0.002	0.011
70	0.000	0.000	0.001	0.001	0.009
80	0.000	0.000	0.001	0.001	0.009
90	0.000	0.000	0.000	0.002	0.001
100	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001

V.F. = del inglés *volatile free*, o bien, la masa de arcilla que se alcanza después de calentar el material a 927°C (1700°F) hasta que llegue a masa constante

Tabla 12.16

Masa total de alúmina extraído en el proceso para muestra de 15g ( $\pm 0.0001$ ) de caolín, conteniendo 4.25g ( $\pm 0.01$ ) de  $Al_2O_3$  (28.37%, ver ANEXO E para análisis químico de caolín)

Dosis de ácido en base al V.F. %	Corrida A g $Al_2O_3$ ( $\pm 0.01$ ) totales que reaccionaron				
	104°C	132°C	160°C	188°C	216°C
60	0.21	0.00	0.19	0.72	2.32
70	0.33	0.00	0.00	0.41	2.40
80	0.00	0.00	0.00	0.00	0.69
90	0.00	0.00	0.00	0.32	0.64
100	0.00	0.00	0.00	0.00	0.77
Dosis de ácido en base al V.F. %	Corrida B g $Al_2O_3$ ( $\pm 0.01$ ) totales que reaccionaron				
	104°C	132°C	160°C	188°C	216°C
60	0.00	0.00	0.49	0.53	2.68
70	0.00	0.00	0.21	0.23	2.15
80	0.00	0.00	0.17	0.17	3.62
90	0.00	0.00	0.00	0.51	0.40
100	0.00	0.00	0.00	0.19	0.16

V.F. = del inglés *volatile free*, o bien, la masa de arcilla que se alcanza después de calentar el material a 927°C (1700°F) hasta que llegue a masa constante

Tabla 12.17

Rendimiento del proceso en base a los 4.25g ( $\pm 0.01$ ) de  $Al_2O_3$  en caolín

Dosis de ácido en base al V.F. %	Corrida A Rendimiento del proceso % ( $\pm 0.1$ )				
	104°C	132°C	160°C	188°C	216°C
60	4.9	0.0	4.5	17.0	54.4
70	7.8	0.0	0.0	9.6	56.3
80	0.0	0.0	0.0	0.0	16.2
90	0.0	0.0	0.0	7.5	15.0
100	0.0	0.0	0.0	0.0	18.1
Dosis de ácido en base al V.F. %	Corrida B Rendimiento del proceso % ( $\pm 0.1$ )				
	104°C	132°C	160°C	188°C	216°C
60	0.0	0.0	11.5	12.5	62.9
70	0.0	0.0	5.0	5.5	50.5
80	0.0	0.0	4.1	4.0	85.0
90	0.0	0.0	0.0	12.1	9.4
100	0.0	0.0	0.0	4.4	3.7

V.F. = del inglés *volatile free*, o bien, la masa de arcilla que se alcanza después de calentar el material a 927°C (1700°F) hasta que llegue a masa constante

C. **Determinación del grado de actividad y acidez de la arcilla**

1. **Actividad de la arcilla.** El grado de actividad de la arcilla se llevó de acuerdo a lo descrito en el Capítulo VII - Metodología, sección c, inciso 2.

Los resultados se presentan en la tabla 12.19.

**Tabla 12.19**  
**Grado de actividad de la arcilla**

Dosis de ácido en base al V.F. %	Corrida A % transmitancia ( $\pm 0.1$ )				
	104°C	132°C	160°C	188°C	216°C
60	33.0	73.0	90.2	91.2	90.0
	33.0	73.5	89.5	92.1	91.0
	33.0	73.5	90.7	92.0	90.2
Promedio	33.0	73.3	90.1	91.8	90.4
70	75.8	86.3	90.5	89.5	92.5
	76.0	87.0	89.0	88.8	92.5
	76.0	86.8	90.5	90.8	92.0
Promedio	75.9	86.7	90.0	89.7	92.3
80	88.8	72.3	91.1	90.2	89.5
	89.5	72.1	90.8	90.3	92.0
	90.5	72.0	90.5	89.8	90.2
Promedio	89.6	72.1	90.8	90.1	90.6
90	83.2	51.8	89.5	88.2	92.2
	82.8	52.0	90.0	89.0	91.8
	82.8	51.5	90.3	89.5	90.8
Promedio	82.9	51.8	89.9	88.9	91.6
100	39.0	88.1	91.9	89.0	91.0
	38.0	89.0	90.5	89.8	91.5
	38.5	89.0	90.1	90.0	92.0
Promedio	38.5	88.7	90.8	89.6	91.5

V.F. = del inglés *volatile free*, o bien, la masa de arcilla que se alcanza después de calentar el material a 927°C (1700°F) hasta que llegue a masa constante

... Continuación tabla 12.19

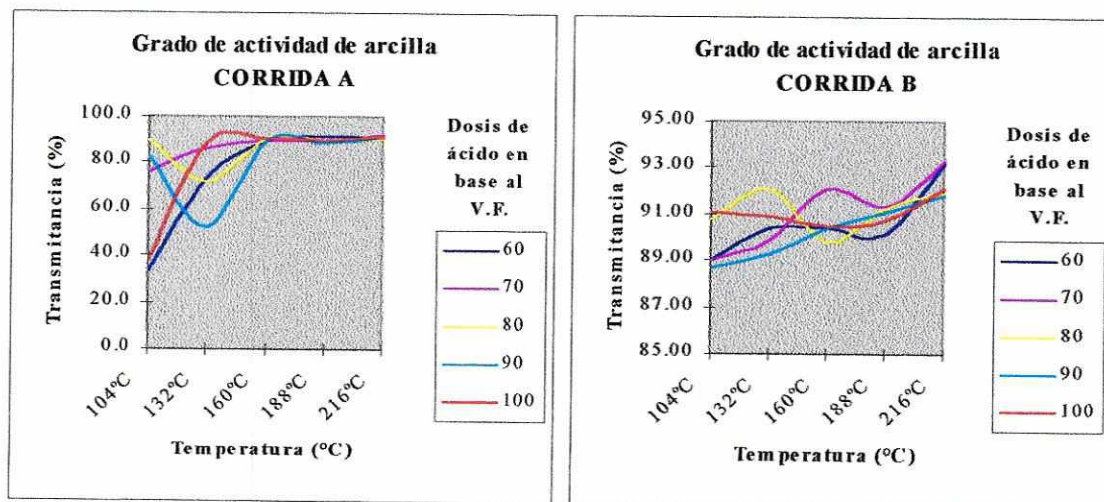
Dosis de ácido en base al V.F. %	Corrida B % transmitancia ( $\pm 0.1$ )				
	104°C	132°C	160°C	188°C	216°C
60	89.5	90.9	90.5	90.0	93.8
	88.9	90.9	89.8	91.0	94.0
	88.5	89.5	91.0	89.2	91.8
Promedio	89.0	90.4	90.4	90.1	93.2
70	89.0	89.7	91.8	91.0	93.0
	89.2	89.9	92.1	91.5	93.2
	88.8	90.0	92.5	91.5	93.8
Promedio	89.0	89.9	92.1	91.3	93.3
80	91.1	92.1	89.5	91.0	93.8
	90.0	92.0	90.0	92.5	90.0
	91.0	92.2	89.8	90.1	92.0
Promedio	90.7	92.1	89.8	91.2	91.9
90	88.0	89.0	90.5	91.2	91.2
	89.2	89.5	91.2	90.0	92.7
	89.0	89.5	89.5	92.0	91.5
Promedio	88.7	89.3	90.4	91.1	91.8
100	90.5	90.8	90.5	90.0	90.8
	91.2	91.1	90.9	91.7	93.0
	91.7	90.8	90.1	90.5	92.5
Promedio	91.1	90.9	90.5	90.7	92.1

**Tabla 12.20**  
**Grado de actividad de la arcilla (Resumen)**

Dosis de ácido en base al V.F. %	Corrida A % transmitancia ( $\pm 0.1$ )				
	104°C	132°C	160°C	188°C	216°C
60	33.0	73.3	90.1	91.8	90.4
70	75.90	86.70	90.00	89.70	92.30
80	89.60	72.10	90.80	90.10	90.60
90	82.90	51.80	89.90	88.90	91.60
100	38.50	88.70	90.80	89.60	91.50
Dosis de ácido en base al V.F. %	Corrida B % transmitancia ( $\pm 0.1$ )				
	104°C	132°C	160°C	188°C	216°C
60	89.00	90.40	90.40	90.10	93.20
70	89.00	89.90	92.10	91.30	93.30
80	90.70	92.10	89.80	91.20	91.90
90	88.70	89.30	90.40	91.10	91.80
100	91.10	90.90	90.50	90.70	92.10

V.F. = del inglés *volatile free*, o bien, la masa de arcilla que se alcanza después de calentar el material a 927°C (1700°F) hasta que llegue a masa constante

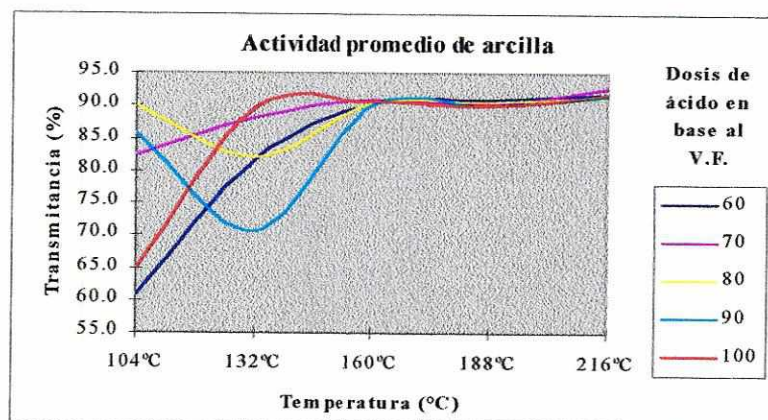
**Figura 12.1**  
**Grado de actividad de arcilla de corrida A y B**



**Tabla 12.21**  
**Promedio del grado de actividad de arcilla entre corrida A y B**

Dosis de ácido en base al V.F. %	% transmitancia ( $\pm 0.1$ )				
	104°C	132°C	160°C	188°C	216°C
60	61.0	81.9	90.3	91.0	91.8
70	82.5	88.3	91.1	90.5	92.8
80	90.2	82.1	90.3	90.7	91.3
90	85.8	70.6	90.2	90.0	91.7
100	64.8	89.8	90.7	90.2	91.8

**Figura 12.3**  
**Grado de actividad promedio de arcilla**



2. **Porcentaje de acidez remanente en aceite blanqueado.** El porcentaje de acidez remanente en el aceite se determina de acuerdo a lo descrito en el Capítulo VII - Metodología, sección c, inciso 2.

**Ejemplo:**

$$\% \text{ de Acidez} = V * N * (28.2 \text{ factor girasol a ácido oleico}) / T$$

V = Volumen de hidróxido de sodio corregido utilizado en la titulación.

N = Normalidad del hidróxido de sodio utilizado en la titulación.

T = Masa de aceite utilizado, para esta prueba estándar son 5g.

De acuerdo a lo descrito en la metodología, el alcohol a utilizar debe ser neutralizado.

La prueba en triplicado para 30ml  $\pm$  0.1 del frasco B de alcohol se neutralizó con 0.5, 0.4, 0.4ml  $\pm$  0.05 de NaOH 0.1N. El valor promedio es 0.40ml  $\pm$  0.05 de NaOH 0.1N.

$$V = 3.15\text{ml} \pm 0.05 - 0.40\text{ml} \pm 0.05 = 2.70\text{ml} \pm 0.05$$

$$\% \text{ de Acidez} = 2.70\text{ml} \pm 0.05 * 0.1\text{N NaOH} * (28.2 \text{ factor girasol a ácido oleico}) / 5\text{g}$$

$$\% \text{ de Acidez} = 1.50 \%$$

Los resultados se presentan a continuación.

**Tabla 12.22**

**Neutralización de alcohol para alícuota de 30.00ml  $\pm$  0.05**

Nombre de muestra	Volumen de NaOH 0.1N para titulación ml ( $\pm$ 0.05)	Volumen promedio ml ( $\pm$ 0.05)
Frasco B	0.50	0.43
	0.40	
	0.40	
Frasco C	0.30	0.33
	0.40	
	0.30	
Frasco D	0.40	0.43
	0.50	
	0.40	
Frasco E	0.35	0.33
	0.35	
	0.30	
Frasco F	0.30	0.30
	0.30	
	0.30	

**Tabla 12.23**  
**Volumen de NaOH 0.1N para titulación de muestra**

Nombre de muestra Código color	Dosis de ácido en base al V.F. %	Corrida A ml NaOH 0.1N ( $\pm 0.05$ )				
		104°C	132°C	160°C	188°C	216°C
Frasco B	60	3.10	2.90	3.00	3.30	3.20
		3.20	2.80	3.10	3.30	3.20
	Promedio	3.15	2.85	3.05	3.30	3.20
	Promedio Corregido	2.72	2.42	2.62	2.97	2.87
Frasco C	70	3.20	3.10	3.20	3.20	3.30
		3.20	2.80	3.10	3.20	3.20
	Promedio	3.20	2.95	3.15	3.20	3.25
	Promedio Corregido	2.77	2.52	2.82	2.87	2.92
Frasco D	80	3.10	2.90	3.30	3.20	3.70
		3.20	2.80	3.30	3.20	3.80
	Promedio	3.15	2.85	3.30	3.20	3.75
	Promedio Corregido	2.72	2.42	2.97	2.87	3.42
Frasco E	90	3.20	3.30	3.30	3.40	3.30
		3.10	3.20	3.30	3.50	3.20
	Promedio	3.15	3.25	3.30	3.45	3.25
	Promedio Corregido	2.72	2.82	2.97	3.12	2.92
Frasco F	100	2.70	2.90	3.30	3.50	3.80
		2.80	3.10	3.30	3.50	3.70
	Promedio	2.75	3.00	3.30	3.50	3.75
	Promedio Corregido	2.32	2.57	2.97	3.17	3.32

V.F. = del inglés *volatile free*, o bien, la masa de arcilla que se alcanza después de calentar el material a 927°C (1700°F) hasta que llegue a masa constante

... Continuación tabla 12.23

Nombre de muestra Código color	Dosis de ácido en base al V.F. %	Corrida B ml NaOH 0.1N ( $\pm 0.05$ )				
		104°C	132°C	160°C	188°C	216°C
Frasco B	60	3.40	3.60	3.90	4.00	4.20
		3.50	3.70	3.80	3.90	4.10
	Promedio	3.45	3.65	3.85	3.95	4.15
	Promedio Corregido	3.02	3.22	3.42	3.62	3.82
Frasco C	70	3.50	3.50	4.00	4.00	4.20
		3.60	3.60	4.00	4.10	4.10
	Promedio	3.55	3.55	4.00	4.05	4.15
	Promedio Corregido	3.12	3.12	3.67	3.72	3.82
Frasco D	80	3.50	4.00	4.10	4.00	4.20
		3.60	4.00	4.00	4.00	4.10
	Promedio	3.55	4.00	4.05	4.00	4.15
	Promedio Corregido	3.12	3.57	3.72	3.67	3.82
Frasco E	90	3.50	4.00	4.00	3.90	4.00
		3.60	4.10	3.90	4.10	4.00
	Promedio	3.55	4.05	3.95	4.00	4.00
	Promedio Corregido	3.12	3.62	3.62	3.67	3.67
Frasco F	100	3.50	4.00	4.00	4.00	3.90
		3.50	4.00	3.90	3.90	4.00
	Promedio	3.50	4.00	3.95	3.95	3.95
	Promedio Corregido	3.07	3.57	3.62	3.62	3.65

**Tabla 12.24**  
**Porcentaje de acidez remanente en aceite**

Dosis de ácido en base al V.F. %	Corrida A % acidez ( $\pm 0.05$ )				
	104°C	132°C	160°C	188°C	216°C
60	1.53	1.36	1.48	1.67	1.62
70	1.56	1.42	1.59	1.62	1.65
80	1.53	1.36	1.67	1.62	1.93
90	1.53	1.59	1.67	1.76	1.65
100	1.31	1.45	1.67	1.79	1.87
Dosis de ácido en base al V.F. %	Corrida B % acidez ( $\pm 0.05$ )				
	104°C	132°C	160°C	188°C	216°C
60	1.70	1.81	1.93	2.04	2.15
70	2.03	2.03	2.26	2.31	2.31
80	2.03	2.26	2.26	2.26	2.31
90	2.03	2.31	2.20	2.31	2.26
100	1.97	2.26	2.20	2.20	2.26

**Figura 12.4**  
**Porcentaje de acidez remanente en aceite corrida A y B**

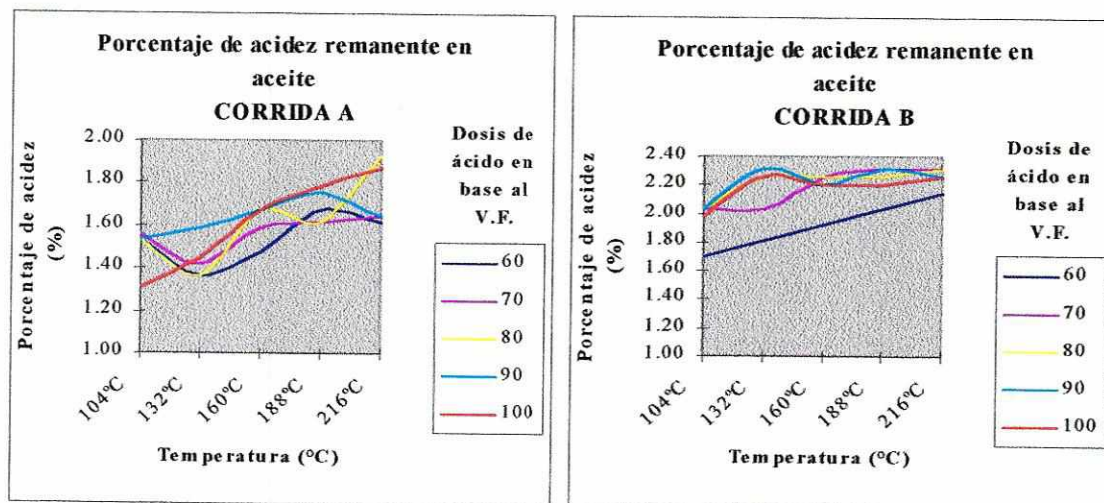


Tabla 12.25

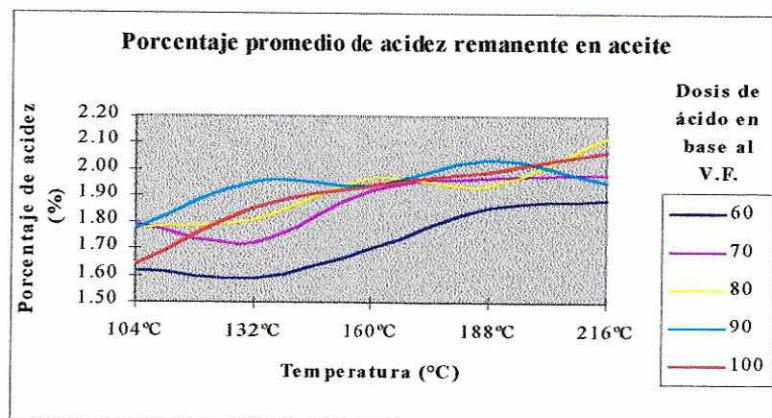
Porcentaje promedio de acidez remanente en aceite entre corrida A y B

Dosis de ácido en base al V.F. %	% acidez ( $\pm 0.05$ )				
	104°C	132°C	160°C	188°C	216°C
60	1.62	1.59	1.70	1.86	1.88
70	1.80	1.72	1.92	1.96	1.98
80	1.78	1.81	1.96	1.94	2.12
90	1.78	1.95	1.94	2.04	1.95
100	1.64	1.85	1.94	1.99	2.06

V.F. = del inglés *volatile free*, o bien, la masa de arcilla que se alcanza después de calentar el material a 927°C (1700°F) hasta que llegue a masa constante

Figura 12.5

Porcentaje promedio de acidez remanente en aceite



## ANEXO B

### D. Análisis estadístico

La interpretación estadística de los resultados se efectuó en base al programa SP-SS (Statistics Package for the Social Science). La asesoría fue proporcionada por el Lic. Juan Pablo Pira de ASIES.

#### 1. Ingreso de datos. A continuación se presenta la constancia de ingreso de datos en la computadora.

---

```
24-Feb-97 SPSS RELEASE 4.1 FOR VAX/VMS                               Page
1                                                                    1
17:09:01 ASIES                                                    on ASIES1::                VMS V5.4

VAX                                                                    ASIES                               License Number 136187
This software is functional through November 30, 1999.

Try the new SPSS Release 4.1/4.0 features:

* LOGISTIC REGRESSION procedure          * CATEGORIES Option:
* EXAMINE procedure to explore data      *   conjoint analysis
* FLIP to transpose data files           *   correspondence analysis
* MATRIX Transformations Language       * GRAPH interface to SPSS Graph
* ALL-IN-1 Interface To SPSS            * LISREL7/PRELIS procedure

See the new SPSS documentation for more information on these new features.

SPSS> get /file=elizabeth.

File DKB0:[ASIES.JPPIRA]ELIZABETH.SPSSXSAV;
  Created: 10 FEB 97 17:47:28 - 6 variables and 50 cases

SPSS> display.

Currently Defined Variables

NUMERO    CORRIDA    TRANS    CONCENTR    TEMP    ACIDEZ

SPSS> recode temp (104=1) (132=2) (160=3) (188=4) (216=5).
SPSS> recode concentr (60=1) (70=2) (80=3) (90=4) (100=5).

NOTA: La recodificación se utilizó sólo para el ANOVA.

SPSS> anova trans acidez by concentr(1,5) temp (1,5).
ANOVA problem requires 6601 bytes of memory.
```

---

2. **Análisis de varianza.** Este se efectuó para evaluar la relación entre la transmitancia, dosis de ácido y la temperatura de activación, así como acidez remanente en aceite, dosis de ácido y temperatura de activación.

“Como el nombre lo indica, el procedimiento de análisis de varianza trata de analizar la variación de una respuesta y de asignar porciones de esta variación a cada variable de un conjunto de variables independientes. El razonamiento es que las variables de respuesta varían sólo debido a la variación de un conjunto de variables independientes desconocidas. Puesto que el experimentador difícilmente podrá incluir todas las variables que afectan la respuesta en su experimento, la respuesta presentará una variación aleatoria, aun si todas las variables aleatorias independientes consideradas se mantienen constantes. El objetivo del análisis de varianza es identificar las variables independientes importantes en un estudio, y determinar cómo interactúan y afectan a la respuesta.”(27)

24-Feb-97 SPSS RELEASE 4.1 FOR VAX/VMS

Page

2

17:10:48 ASIES

on ASIES1::

VMS V5.4

\* \* \* A N A L Y S I S O F V A R I A N C E \* \* \*

by	TRANS CONCENTR TEMP	TRANSMITANCIA CONCENTRACION DE ACIDO TEMPERATURA DE ACTIVACION			
Source of Variation	Sum of Squares	DF	Mean Square	F	Sig of F
Main Effects	1944.042	8	243.005	1.472	.217
CONCENTR	249.915	4	62.479	.379	.822
TEMP	1694.127	4	423.532	2.566	.063
2-Way Interactions	1585.107	16	99.069	.600	.854
CONCENTR TEMP	1585.107	16	99.069	.600	.854
Explained	3529.149	24	147.048	.891	.610
Residual	4126.220	25	165.049		
Total	7655.369	49	156.232		

50 cases were processed.

0 cases (.0 pct) were missing.

**INTERPRETACIÓN**

- La dosis de ácido no afecta el valor de la transmitancia (.822 > .05).
- No existen interacciones de importancia entre la temperatura y la dosis de ácido que afecten la transmitancia (.854 > .05). Esto quiere decir que no hay una combinación de valores de temperatura y dosis de ácido que maximicen la transmitancia.
- La temperatura afecta la transmitancia (.063 < .10 funciona con un 10% de error pero .063 > .05 entoncen no funciona con 5% de error). Por quedar muy cerca, se sugiere utilizar otro método para interpretar mejor los datos de temperatura.

24-Feb-97 SPSS RELEASE 4.1 FOR VAX/VMS

Page

3

17:10:49 ASIES

on ASIES1::

VMS V5.4

**\* \* \* A N A L Y S I S O F V A R I A N C E \* \* \***

by	ACIDEZ CONCENTR TEMP	ACIDEZ REMANENTE EN ACEITE EN % CONCENTRACION DE ACIDO TEMPERATURA DE ACTIVACION	Sum of Squares	DF	Mean Square	F	Sig of F
Source of Variation							
Main Effects			.818	8	.102	.625	.749
CONCENTR			.272	4	.068	.416	.795
TEMP			.545	4	.136	.833	.517
2-Way Interactions			.136	16	.008	.052	1.00
CONCENTR TEMP			.136	16	.008	.052	1.00
Explained			.954	24	.040	.243	1.00
Residual			4.092	25	.164		
Total			5.046	49	.103		

50 cases were processed.

0 cases (.0 pct) were missing.

**INTERPRETACIÓN**

- No existe relación entre temperatura, dosis de ácido, sus interacciones y la acidez remanente en aceite.

3. **Kolmogorov – Smirnov.** El análisis de varianza no es suficiente para interpretar los resultados. En la corrida para evaluar la relación entre transmitancia, dosis de ácido y temperatura de activación, el valor obtenido de significancia de F resultó tener un valor muy cercano al F crítico. Si se desea hacer un análisis más adecuado para evaluar las anteriores variables se necesita tomar en cuenta las distribuciones (normales o no) que comporten los resultados. El análisis de varianza está diseñado para usarse cuando las distribuciones son normales. Si los resultados confirman una distribución no normal, debe aplicarse otro análisis para poder interpretar los resultados. La prueba de Kolmogorov – Smirnov demuestra si la distribución es normal o no.

24-Feb-97 SPSS RELEASE 4.1 FOR VAX/VMS Page  
 4  
 17:10:50 ASIES on ASIES1:: VMS V5.4

SPSS> get /file=elizabeth.

File DKB0:[ASIES.JPPIRA]ELIZABETH.SPSSXSAV;  
 Created: 10 FEB 97 17:47:28 - 6 variables and 50 cases

**NOTA:** Se utilizó nuevamente el mismo archivo para eliminar la recodificación.

SPSS> descriptives all.

There are 4,239,808 bytes of memory available.

444 bytes of memory required for the DESCRIPTIVES procedure.  
 12 bytes have already been acquired.  
 432 bytes remain to be acquired.

24-Feb-97 SPSS RELEASE 4.1 FOR VAX/VMS Page  
 5  
 17:11:20 ASIES on ASIES1:: VMS V5.4

\* \* \* K O L M O G O R O V - S M I R N O V \* \* \*

Number of valid observations (listwise) = 50.00

Variable	Mean	Std Dev	Minimum	Maximum	Valid N	Label
NUMERO	25.50	14.58	1	50	50	
NUMERO DE DATO						
CORRIDA	1.50	.51	1	2	50	
CORRIDA A O B						
TRANS	86.43	12.50	33.0	93.3	50	
TRANSMITANCIA						



17:12:23 ASIES

on ASIES1::

VMS V5.4

- - - - Kolmogorov - Smirnov Goodness of Fit Test

ACIDEZ ACIDEZ REMANENTE EN %

Test distribution - Normal

Mean: 1.8700

Standard Deviation: .3200

Cases: 50

Absolute	Most extreme differences		K-S Z	2-Tailed P
	Positive	Negative		
.15401	.15401	-.14879	1.089	.186

Preceding task required .21 seconds CPU time; .64 seconds elapsed.

### INTERPRETACIÓN

- La acidez remanente en el aceite (%) SI tiene distribución normal. Lo que se dijo en el análisis de varianza es suficiente.

4. Correlación de Spearman (prueba no paramétrica). Dado que la curva o comportamiento entre la transmitancia y la dosis de ácido no es normal, el análisis mejora aplicando la correlación de Spearman.

\* \* \* C O R R E L A C I Ó N D E S P E A R M A N \* \* \*

SPSS> nonpar corr acidez trans temp.

There are 4,240,512 bytes of memory available.

\*\*\*\*\* WORKSPACE ALLOWS FOR 132522 CASES FOR NONPARAMETRIC CORRELATION PROBLEM \*\*\*\*\*

24-Feb-97 SPSS RELEASE 4.1 FOR VAX/VMS  
11

Page

17:12:43 ASIES

on ASIES1::

VMS V5.4

- S P E A R M A N C O R R E L A T I O N C O E F F I C I E N T S -

TRANS	.6369	
	N( 50)	
	SIG .000	
TEMP	.3533	.6595
	N( 50)	N( 50)

SIG .006    SIG .000

ACIDEZ        TRANS

" . " IS PRINTED IF A COEFFICIENT CANNOT BE COMPUTED.

24-Feb-97 SPSS RELEASE 4.1 FOR VAX/VMS

Page

12

17:12:43 ASIES

on ASIES1::

VMS V5.4

Preceding task required .36 seconds CPU time; .95 seconds elapsed.

SPSS> exit

11 command lines read.  
0 errors detected.  
0 warnings issued.  
4 seconds CPU time.  
225 seconds elapsed time.  
End of job.

---

### ***INTERPRETACIÓN - SÓLO PARA TEMPERATURA Y TRANSMITANCIA -***

- Existe una tendencia a obtener mayor transmitancia con mayores temperaturas ( $r = .6995$ ). La probabilidad de que exista esta tendencia es 1 (SIG = .000); es decir, es seguro.

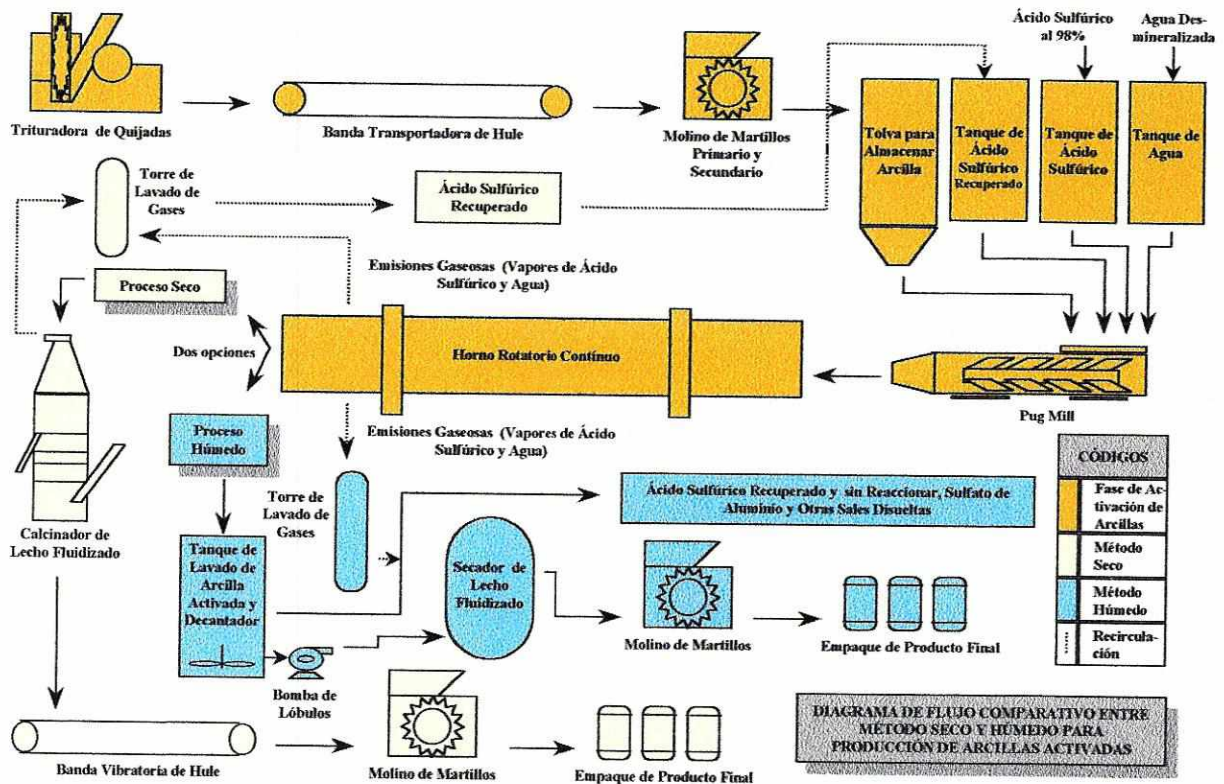
## ANEXO C

### E. Diagrama de flujo general para la producción de arcillas activadas.

De acuerdo a la información obtenida en patentes que datan desde 1900 – 1970, se pueden establecer tres etapas generales para la activación de una arcilla sin importar el tipo de método (húmedo o seco). Estas son: (I) mezcla ácido-arcilla, (II) activación y (III) obtención de producto final mediante método seco o húmedo.

**Figura 12.6**

**Diagrama de flujo comparativo entre método seco y húmedo para producción de arcillas activadas**

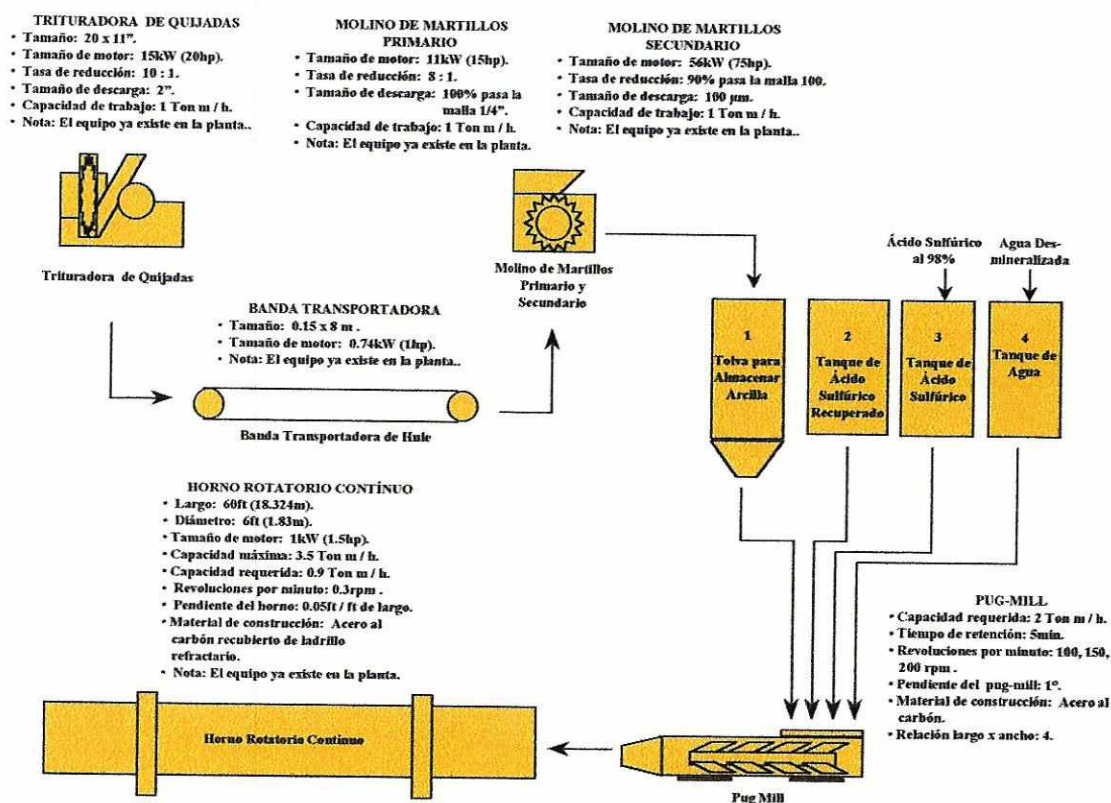


**F. Diseño de las etapas de (I) mezcla de ácido-arcilla y (II) activación e ingeniería básica de las mismas.**

La línea de proceso para la fase de activación de arcillas se diseñó en base a los equipos con que cuenta la planta química “Sales, Ácidos y Solventes, S.A.”.

**Figura 12.7**

**Diagrama de flujo de proceso para activación de arcillas e ingeniería básica**



**G. Descripción del proceso hasta la activación de la arcilla.**

1. **Preparación del Mineral (Caolín).** Inicialmente la roca almacenada se someterá a una trituración primaria mediante una trituradora de quijadas. Su tamaño es de 20x11" con una descarga de menos de 2" y con un motor de 15kW (20hp). En esta fase se obtendrá una tasa de reducción del 10:1.

Mediante una banda transportadora de hule, la descarga del equipo se conducirá hacia el molino de martillos primario. La descarga de este molino es menor a  $\frac{1}{4}$ ", es decir, una tasa de reducción del 8:1 y cae directamente a otro secundario.

El molino secundario de martillos reducirá la arcilla a un tamaño en donde el 90% pasa la malla 100 con un tamaño promedio de partícula de aproximadamente  $60\mu\text{m}$ , según experiencia de molienda para dicho caolín.

A continuación, mediante transporte neumático, el material se traslada a una tolva que alimentará el mezclador robusto (pug-mill).

**2. Mezclado y Preparación de Pellets.** La tolva para almacenar arcilla "1", el tanque de ácido sulfúrico "3" y el de agua "4" vierten sus contenidos proporcionalmente hacia el sistema de premezclado (pre-pugmill). De este modo se logra una mezcla homogénea de arcilla-solución y se evita el endurecimiento de la pasta (atascamiento del equipo).

El mezclador robusto (pug-mill) posee la ventaja de tener en un sólo sistema un tanque de mezclado (pre-pugmill) y otro compartimiento de extrusión. De éste último saldrá una tira continua de material que se cortará por medio de un equipo auxiliar fuera de la estructura propia del equipo, obteniéndose así los pellets del tamaño deseado.

**3. Activación.** Esta fase se llevará a cabo en un horno rotatorio continuo de acero al carbón y cubierto en su interior de ladrillo refractario. El equipo ya se encuentra en la planta. Sus dimensiones se pueden apreciar en el diagrama de la Figura 12.7.

#### **H. Balances de materia y energía en equipos principales de las etapas de (I) mezcla ácido-arcilla y (II) activación.**

El ANEXO B presenta la interpretación de los resultados de arcilla activada a diferentes temperaturas y dosis de ácido. Este se hizo con el objeto de determinar las condiciones óptimas de trabajo a las cuales se puede obtener el producto de mayor actividad. El análisis estadístico mostró los siguientes resultados (para fines de diseño de proceso y condiciones experimentales son los más importantes):

- La dosis de ácido no afecta el valor de la transmitancia, es decir, no la aumenta ni la disminuye.
- Existe una tendencia a obtener mayor transmitancia a mayores temperaturas.

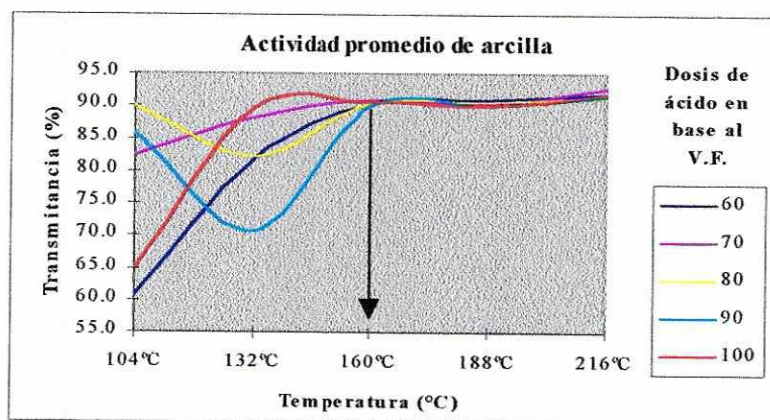
Para determinar la dosis de ácido a utilizar, dado que no interfiere en la actividad de la arcilla, el estudio de esta se limita a una evaluación económica para cada dosis y a los materiales de construcción de los equipos que se puedan utilizar en cada una de ellas. En base a la teoría sabemos que, a mayor cantidad de ácido, el costo del proceso aumenta. El presente estudio demostrará la teoría anterior.

Por otro lado, en las dosis del 60, 70 y 80% de ácido, el calor de vaporización necesario para alcanzar la temperatura final, es mucho más alto que el logrado por el calor de dilución. Por lo tanto, a medida que aumentan las dosis del ácido sulfúrico, disminuye la cantidad de calor necesaria para alcanzar la energía que vaporice la mezcla de agua-ácido. Este efecto se demostrará más adelante.

Los estudios permiten concluir que *la temperatura de activación de la arcilla en el horno deberá ser de 160°C y la dosis óptima de ácido será del 70%*. A partir de los 160°C en adelante (ver Figura 12.3), no existe un incremento de actividad considerable en la arcilla y con un 70% de dosis de ácido permite utilizar acero al carbón como material de construcción del mezclador robusto (pug-mill).

**Figura 12.3**

**Grado de actividad promedio de arcilla**



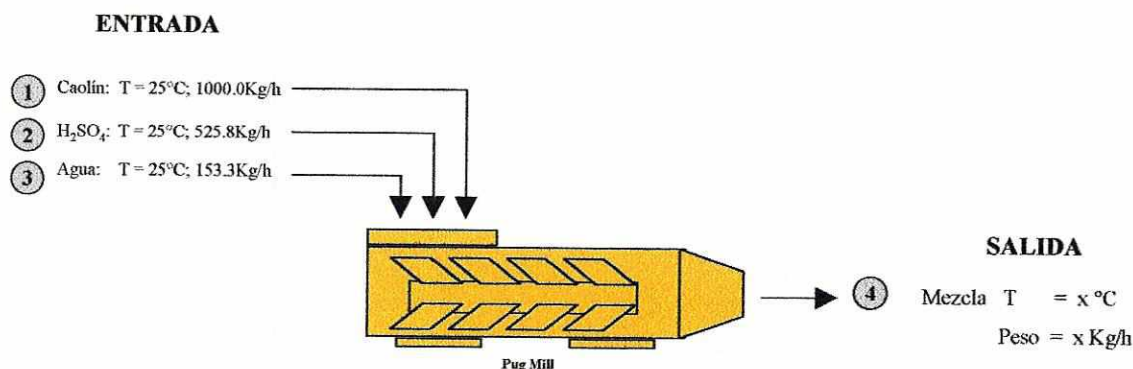
1. **Balance de materia en mezclador robusto (pug-mill).** La primera prueba, 60% de dosis de ácido, consistió en atacar 15g de caolín con 7.88g de ácido sulfúrico al 98% (ver tabla 12.2, Anexo A). Luego se agregó 2.3g de agua para alcanzar la moldeabilidad óptima de pelletizado (ver tabla 12.3, Anexo A). La relación ácido/agua es de 3.43g de ácido por g de agua. La relación arcilla/ácido es de 1.90g de arcilla por g de ácido.

Se utilizó como base de cálculo 1000Kg/h de caolín. Por lo tanto, de acuerdo a la prueba # 1, las cantidades de ácido y agua a utilizar para procesar esta cantidad de caolín son:

$$\begin{aligned} \text{Flujo másico de caolín} &= 1000.0\text{Kg/h.} \\ \text{Flujo másico de H}_2\text{SO}_4 &= 1000.0\text{Kg arcilla / h} * (1\text{Kg H}_2\text{SO}_4 / 1.90\text{Kg caolín}) \\ &= 525.8\text{Kg/h de H}_2\text{SO}_4 \\ \text{Flujo másico de agua} &= 525.33\text{Kg/h H}_2\text{SO}_4 * (1\text{Kg agua} / 3.43\text{Kg H}_2\text{SO}_4) \\ &= 153.3\text{Kg/h de agua} \end{aligned}$$

**Figura 12.8**

**Balance de materia y energía en el mezclador robusto (pug-mill)**



El balance de masa para el mezclador robusto se resume en la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned} \text{ENTRADA} &= \text{SALIDA} \\ \text{Caolín (1) + Ácido Sulfúrico (2) + Agua (3)} &= \text{Mezcla (4)} \end{aligned}$$

Para una dosis de 60% de ácido sulfúrico tenemos,

$$1000.0\text{Kg/h caolín} + 525.8\text{Kg/h H}_2\text{SO}_4 + 153.3\text{Kg/h agua} = 1679.1\text{Kg/h Mezcla}$$

Los flujos máxicos y el balance de materia para las dosis del 70, 80, 90 y 100% de ácido se calcularon en forma análoga a la anterior. Los resultados se presentan en la tabla 12.26.

**Tabla 12.26**

**Balance de materiales en mezclador robusto (pug-mill)**

Dosis de ácido en base al V.F. %	Balance de materiales Kg/h $\pm$ 0.1				
	1 Caolín	2 Ácido	3 Agua	=	4 Mezcla
60	1000.0	525.8	153.3		1679.1
70	1000.0	613.4	86.7		1700.1
80	1000.0	701.0	26.7		1727.7
90	1000.0	788.6	0.0		1788.6
100	1000.0	876.3	0.0		1876.3

V.F. = del inglés *volatile free*, o bien, la masa de arcilla que se alcanza después de calentar el material a 927°C (1700°F) hasta que llegue a masa constante

2. **Balance de energía en mezclador robusto (pug-mill).** Para este se utilizó como temperatura de referencia 25°C. El balance de energía se resume en la siguiente ecuación:

$$Q \text{ entrada} = Q \text{ salida}$$

$$Q \text{ caolín} + Q \text{ ácido} + Q \text{ agua} + Q \text{ dilución} = Q \text{ mezcla,}$$

$Q \text{ caolín} = Q \text{ ácido} = Q \text{ agua} = 0$ , puesto que entran a 25°C que es la temperatura de referencia. Por lo tanto,

$$Q \text{ dilución} = Q \text{ mezcla.}$$

Debido a que el  $C_p$  de la mezcla no se conoce, se optará por trabajar dividiendo la mezcla en sus componentes que son caolín y ácido diluido. La concentración del ácido diluido es:

$$\% \text{ masa} = (\text{Kg ácido puro}) / (\text{Kg ácido puro} + \text{Kg agua}) * 100$$

Trabajando para la dosis de 60% de ácido tenemos:

$$\% \text{ masa} = (525.8 \text{Kg/h H}_2\text{SO}_4 * 0.98) / (525.8 \text{Kg/h H}_2\text{SO}_4 + 153.3 \text{Kg/h agua}) * 100$$

% masa = 75.87 % es la nueva concentración del ácido diluido a la que se trabaja en el mezclador robusto (pug-mill).

Por tanto,

$$Q \text{ dilución} = Q \text{ mezcla,}$$

$$Q \text{ dilución} = Q \text{ caolín} + Q \text{ ácido (75.87 \%)} \quad (\mathbf{I})$$

Trabajando por aparte cada uno de los componentes de la ecuación (I), tenemos lo siguiente:

- $Q \text{ dilución} = m \text{ ácido (75.87 \%)} * H \text{ dilución}$

$$H \text{ dilución} = 117.14 \text{ Btu/lb de ácido diluido (Deducido del Diagrama Entalpía - Concentración del ácido sulfúrico)} \approx$$

Sustituyendo,

$$\begin{aligned} Q \text{ dilución} &= (525.8 \text{Kg/h H}_2\text{SO}_4 + 153.3 \text{Kg/h agua}) * 117.14 \text{ Btu/lb ácido diluido} * \\ &\quad (2.2 \text{lb / Kg}) \\ &= 175\,201.8 \text{Btu/h} \end{aligned}$$

- $Q \text{ caolín} = m \text{ caolín} * C_p \text{ caolín} * (T_f - T_i)$

$$C_p \text{ caolín} = 0.3 \text{ cal / g}^\circ\text{C} \approx 0.3 \text{ Kcal / Kg}^\circ\text{C} \approx 0.3 \text{ Btu / lb}^\circ\text{F}$$

$$m \text{ caolín} = 1000 \text{ Kg/h} * 2.2 \text{lb / Kg} = 2200 \text{lb/h}$$

$$T_i = 25^\circ\text{C} \approx 77^\circ\text{F}$$

$$T_f = ?$$

$$\begin{aligned} Q \text{ caolín} &= 2200 \text{lb/h} * 0.3 \text{ Btu / lb}^\circ\text{F} * (T_f - 77)^\circ\text{F} \\ &= 660 \text{Btu / h}^\circ\text{F} * (T_f - 77)^\circ\text{F} \end{aligned}$$

- $Q \text{ ácido} = m \text{ ácido (75.87 \%)} * C_p \text{ ácido (75.87 \%)} * (T_f - T_i)$

$$C_p \text{ ácido (75.87 \%)} = 0.4575 \text{ cal/g}^\circ\text{C} \approx 0.4575 \text{ Btu / lb}^\circ\text{F}$$

$$m \text{ ácido (75.87 \%)} = 678.66 \text{ Kg/h} * 2.2 \text{lb / Kg} = 1493.05 \text{lb/h}$$

$$T_i = 25^\circ\text{C}$$

$$T_f = ?$$

$$Q \text{ ácido (75.87 \%)} = 1493.05 \text{lb/h} * 0.4575 \text{ Btu / lb}^\circ\text{F} * (T_f - 77)^\circ\text{F}$$

$$= 683.07 \text{ Btu} / \text{h}^\circ\text{F} * (T_f - 77)^\circ\text{F}$$

Sustituyendo los resultados anteriores en la ecuación (I), tenemos:

$$175\,201.8 \text{ Btu/h} = [660 \text{ Btu} / \text{h}^\circ\text{F} * (T_f - 77)^\circ\text{F}] + [683.07 \text{ Btu} / \text{h}^\circ\text{F} * (T_f - 77)^\circ\text{F}]$$

Por lo tanto,

$$T_f = 207^\circ\text{F} = 97^\circ\text{C}$$

En la tabla 12.27 se encuentran los balances de energía para las distintas dosis de ácido sulfúrico utilizadas en la activación de arcillas.

**Tabla 12.27**  
**Balance de energía en mezclador robusto (pug-mill)**

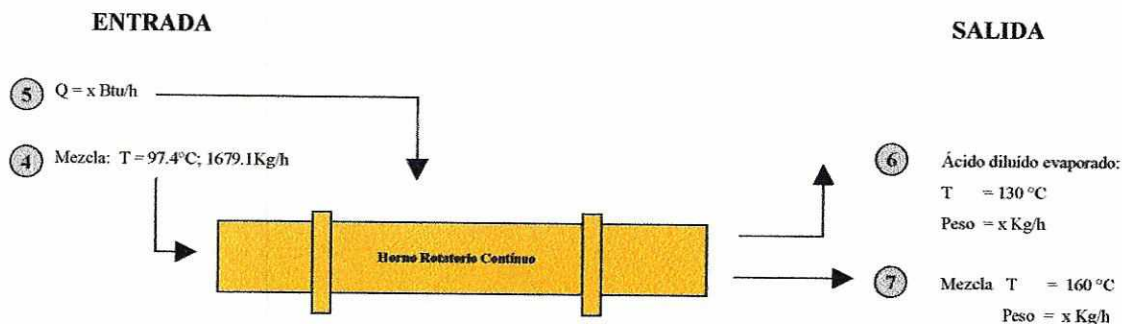
Dosis de ácido en base al V.F. %	Q						
	% Masa de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H Entalpía (Btu/lb)	Calor de dilución (Btu/h)	Cp H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> diluido (Btu/lb <sup>o</sup> F)	Calor de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> diluido (Btu/h)	Temp. final ( <sup>o</sup> F)	Temp. final ( <sup>o</sup> C)
60	75.87	117.14	175008.8	0.4575	175201.8	207.3	97.4
70	85.87	80.24	123579.8	0.4338	123745.9	170.0	76.7
80	94.41	27.02	43256.5	0.3500	43378.0	112.4	44.7
90	98.00	0.00	0.0	0.0000	98.0	77.0	25.0
100	98.00	0.00	0.0	0.0000	98.0	77.0	25.0

V.F. = del inglés *volatile free*, o bien, la masa de arcilla que se alcanza después de calentar el material a 927°C (1700°F) hasta que llegue a masa constante

**3. Balance de masa en horno.** En el presente estudio, no se tomaron los datos sobre la humedad del caolín activado. Dado a que el horno ya se encuentra construido, el balance de materiales en este equipo es innecesaria, no así el balance de energía. Este último nos permitirá determinar los costos del combustible necesario para activar la arcilla al grado requerido.

Para la dosis de 70% de ácido, se presenta a continuación el diagrama de los balances de masa y energía.

**Figura 12.9**  
**Balance de materia y energía del horno**



4. **Balance de energía en horno.** El objetivo del horno es elevar la temperatura de la mezcla a 160°C, temperatura a partir de la cual no existió un incremento considerable en la actividad de la arcilla hasta los 216°C. Por lo tanto, en el horno es necesario suministrar el calor requerido para asegurar que la mezcla se mantenga a la temperatura de interés.

Para fines prácticos se calcularán los balances de energía para todas las dosis de ácido consideradas en el estudio. Se tomará como estado de referencia la temperatura de entrada de la mezcla que en el caso de una dosis de 60% de ácido es de 97.4°C (207.3°F) (ver tabla 12.27). La mezcla hay que elevarla a 160°C (320°F). El balance de energía se plantea de la siguiente forma:

$$Q \text{ entrada} = Q \text{ salida}$$

$$Q \text{ mezcla } 97.4^{\circ}\text{C} (207.3^{\circ}\text{F}) + Q \text{ suministrado} = Q \text{ mezcla } 160^{\circ}\text{C} (320^{\circ}\text{F}),$$

Sabemos que  $Q \text{ mezcla } 97.4^{\circ}\text{C} (207.3^{\circ}\text{F}) = 0$  por el estado de referencia, por lo tanto:

$$Q \text{ suministrado} = Q \text{ mezcla } 160^{\circ}\text{C} (320^{\circ}\text{F}).$$

Como se mencionó en el balance de energía del mezclador robusto (pug-mill), el calor de la mezcla se divide en:

$$Q \text{ mezcla} = Q \text{ caolín} + Q \text{ ácido (75.87 \%)}$$

Cabe recordar que el ácido al 76% evapora a 175°C. Por lo tanto, entre el calor a suministrar será necesario considerar el calor latente de vaporización del ácido al 76%. Resumiendo lo anterior se tiene:

$$Q \text{ suministrado} = Q \text{ caolín} + Q \text{ ácido (75.87 \%)} + Q \text{ vaporización ácido (75.87\%)}. \quad (\text{II})$$

Trabajando por aparte cada uno de los componentes de la ecuación (II), tenemos lo siguiente:

- $Q \text{ caolín} = m \text{ caolín} * C_p \text{ caolín} * (T_f - T_i)$

Se asumirá que el  $C_p$  del caolín será constante en el rango de temperatura trabajado.

$$C_p \text{ caolín} = 0.3 \text{ cal / g}^\circ\text{C} \approx 0.3 \text{ Kcal / Kg}^\circ\text{C} \approx 0.3 \text{ Btu / lb}^\circ\text{F}$$

$$m \text{ caolín} = 1000 \text{ Kg/h} * 2.2 \text{ lb / Kg} = 2200 \text{ lb/h}$$

$$T_i = 97^\circ\text{C} \approx 207^\circ\text{F}$$

$$T_f = 160^\circ\text{C} \approx 320^\circ\text{F}$$

$$Q \text{ caolín} = 2200 \text{ lb/h} * 0.3 \text{ Btu / lb}^\circ\text{F} * (320 - 207)^\circ\text{F} \\ = 74\,407 \text{ Btu/h}$$

- $Q \text{ ácido (75.87 \%)} = m \text{ ácido (75.87 \%)} * C_p \text{ ácido (75.87 \%)} * (T_f - T_i)$

Se asumirá que el  $C_p$  del ácido al 75.87 % será constante en el rango de temperatura trabajado.

$$C_p \text{ ácido (75.87 \%)} = 0.4575 \text{ cal/g}^\circ\text{C} \approx 0.4575 \text{ Btu / lb}^\circ\text{F}$$

$$m \text{ ácido (75.87 \%)} = 678.66 \text{ Kg/h} * 2.2 \text{ lb / Kg} = 1493.05 \text{ lb/h}$$

$$T_i = 97^\circ\text{C} \approx 207^\circ\text{F}$$

$$T_f = 160^\circ\text{C} \approx 320^\circ\text{F}$$

$$Q \text{ ácido (75.87 \%)} = 1493.05 \text{ lb/h} * 0.4575 \text{ Btu / lb}^\circ\text{F} * (320 - 207)^\circ\text{F} \\ = 77\,058 \text{ Btu/h}$$

- $Q \text{ vaporización ácido (75.87\%)} = m \text{ ácido (75.87 \%)} * H \text{ vaporización}$

$$m \text{ ácido (75.87 \%)} = 678.66 \text{ Kg/h} * 2.2 \text{ lb / Kg} = 1493.05 \text{ lb/h}$$

$$H \text{ vaporización} = 150 \text{ Kcal/Kg H}_2\text{SO}_4 * \text{Kg}/2.2 \text{ lb} * 1000 \text{ cal/Kcal} * \text{Btu}/252 \text{ cal (De-} \\ \text{ducido de la figura 13, Kirck 836p. para ácido al 75.87\%)}$$

$$= 270.6 \text{ Btu/lb} \approx$$

Sustituyendo,

$$Q \text{ vaporización ácido (75.87\%)} = 1493.05 \text{ lb/h} * 270.6 \text{ Btu/lb ácido diluido} \\ = 404\,220 \text{ Btu/h}$$

Sustituyendo los resultados anteriores en la ecuación (II), tenemos:

$$Q \text{ suministrado} = 74\,407 \text{ Btu/h} + 77\,058 \text{ Btu/h} + 404\,220 \text{ Btu/h} = 555\,684.9 \text{ Btu/h.}$$

En la tabla 12.28 se encuentran los balances de energía para las distintas dosis de ácido sulfúrico utilizadas en la activación de arcillas.

**Tabla 12.28**  
**Balance de energía en Horno**

Dosis de ácido en base al V.F. %	Q			Q	
	Q Caolín (Btu/h)	Calor de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> diluido (Btu/h)	H Entalpia de vapor. (Btu/lb)	Calor de vaporizac. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Btu/h)	Q Calor horno (Btu/h)
60	74406.9	77057.6	270.56	404220.5	555684.9
70	98967.3	100183.0	126.26	194456.5	393606.8
80	136985.0	116295.7	0.00	0.0	253280.7
90	160380.0	0.0	0.00	0.0	160380.0
100	160380.0	0.0	0.00	0.0	160380.0

V.F. = del inglés *volatile free*, o bien, la masa de arcilla que se alcanza después de calentar el material a 927°C (1700°F) hasta que llegue a masa constante

### 5. Análisis de costo de ácido y combustible para el procesamiento de 1000Kg de caolín.

Las condiciones experimentales se redujeron a un estudio económico entre el costo de vaporización de las diferentes soluciones vs. el costo del ácido de estas.

Para las dosis de ácido del 60, 70 y 80%, se necesitó agregar agua al ácido para lograr la moldeabilidad óptima de la mezcla, no así para las del 90 y 100%. Cuando se desea evaporar una solución de ácido-agua, hay que adicionar más energía para el cambio de fase de líquido a vapor.

En el caso del costo de ácido sulfúrico, mientras la dosis es más baja, se utiliza menor cantidad.

Sabemos que a partir de los 160°C en adelante no existe un incremento considerable en la actividad de la arcilla. Además, la dosis de ácido no aumenta las propiedades adsorptivas del producto final. Con el análisis económico evaluamos el costo para cada una de las dosis tanto de su consumo de kerosene en el horno como el costo de ácido proporcional a la dosis utilizada. Se utiliza como base de cálculo el procesamiento de 1000Kg de caolín (ver balance de masa de mezclador robusto (pug-mill)). La tabla se presenta a continuación.

Los costos de kerosene y ácido sulfúrico se presentan a continuación:

- Ácido sulfúrico: Q. 600.32 / Ton.
- Kerosene: Q. 8 / gal. (1gal kerosene / 140 000 Btu).

**Tabla 12.29**  
**Análisis de costos**

Dosis de ácido en base al V.F. %	Costo de Kerosene (Q. / h)	Costo de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Q. / h)	Costo total (Q. / h)
60	31.75	315.63	347.38
70	22.49	368.23	390.72
80	14.47	420.84	435.31
90	9.16	473.44	482.60
100	9.16	526.04	535.21

V.F. = del inglés *volatile free*, o bien, la masa de arcilla que se alcanza después de calentar el material a 927°C (1700°F) hasta que llegue a masa constante

Como se puede apreciar en la tabla 12.29, el costo total de energía (por el calor de vaporización) para activar la arcilla a la temperatura deseada se incrementa a menor dosis de ácido y por lo tanto mayor contenido de agua. Sin embargo, el costo del ácido es el que verdaderamente gobierna la elección de dosis. Se eligió una dosis del 70% puesto que permite utilizar acero al carbón para los materiales de construcción del equipo principal (mezclador robusto). Como se aprecia en la tabla 12.29, el costo del ácido incrementa considerablemente en la medida en que aumenta hasta una dosis de 100%.

## ANEXO D

### I. Dimensionamiento del mezclador robusto (pug-mill)

1. **Capacidad del mezclador robusto (pug-mill).** Un criterio común para expresar la capacidad de un mezclador por lotes es su volumen interno expresado este ya sea en  $m^3$ ,  $ft^3$  o hasta galones (28). Algunas veces también se usa como criterio la carga que soporta el mezclador, es decir, los kilogramos que se le pueden alimentar en cada lote (28). En el caso de los mezcladores continuos, la capacidad se suele expresar en función de la cantidad de material que puede procesar el equipo por hora de trabajo (28).

Para mezcladores con determinadas dimensiones, las capacidades propuestas pueden variar mucho de acuerdo a los investigadores (28). Esto se debe a que el volumen interno del equipo depende del tiempo de residencia y de la función que realice el mezclador (28).

De acuerdo a los resultados del balance, el mezclador de paletas deberá tener una capacidad de operación de 1700.1Kg/h (ver tabla 12.26, ANEXO C), lo que equivale a 1.7Tm/h. Incluyendo un factor de seguridad, se diseñará para una descarga de 2.0Tm/h.

2. **Tiempo de retención.** Los tiempos de residencia suelen estar comprendidos en el rango de 1 a 3 minutos dependiendo de la aplicación (28). No existe ninguna ecuación que interrelacione el tiempo de residencia con las variables de las que depende (28). Es por ello que su determinación suele hacerse experimentalmente (28).

Asumiendo un tiempo de retención de 5min, la carga dentro del mezclador es de:

$$\text{Carga} = 1700.1\text{Kg/h} * (5\text{min}/60\text{min}) = 142\text{Kg/carga.}$$

3. **Relación ancho x largo.** La longitud del mezclador de paletas es uno de los puntos de diseño de mayor importancia, ya que influye en el tiempo de residencia del material dentro del equipo (28). De acuerdo a el manual de diseño FEECO

para este tipo de equipos, se encuentra que mientras más grande es la capacidad de operación del equipo (225TPH) más pequeña es la relación largo/ancho (aprox.1.7), mientras que para los equipos de capacidades pequeñas (10TPH), dicha relación tiende a ser mayor (aprox. 5.1) (28). Por lo tanto se optará por la relación siguiente:

$$\text{largo} / \text{ancho} = 4.$$

4. **Velocidad de rotación del eje.** La velocidad de rotación de las paletas influye en el tiempo de residencia del material dentro del equipo (28). La única información disponible de la literatura indica que la mayoría de estos mezcladores no exceden la velocidad de rotación de 300rpm y que mientras más capacidad tenga, menor será la velocidad de rotación (28). Por lo tanto, para este caso se recomienda que trabaje inicialmente a 100, 150 y 200 rpm (28). En base a los resultados se requerirá la construcción de poleas para variar estas últimas (28).

5. **Inclinación.** Los mezcladores de paletas pueden colocarse en forma horizontal o inclinarlos levemente (28). Dicha disposición afectará al tiempo de residencia del equipo (28). En el presente estudio se optará por una inclinación de 1° para garantizar que todo el material se descargue del mezclador (28).

6. **Material de construcción.** Todas las partes que tienen contacto con la arcilla y el ácido se construirán de acero al carbón. La dosis de ácido que se manejará (70%) permite la utilización de este material.

## J. **Dimensionamiento del horno**

1. **Capacidad del horno.** De acuerdo a la fórmula 20-57 del Manual del Ingeniero Químico, versión en español, tenemos:

$$\text{Ton m} / \text{día} = (0.001) k L D^2$$

De datos de la literatura, se obtiene un valor  $k = 1$ , como valor promedio y las dimensiones del horno son:

$$L = \text{largo} = 60\text{ft}$$

$$D = \text{diámetro} = 6\text{ft,}$$

La capacidad del horno es de:

$$\begin{aligned} \text{Ton m / día} &= (0.001) * 60\text{ft} * (6\text{ft})^2 \\ &= 21.6\text{Ton m de producto / día} \\ &= 21\,600\text{Kg producto / día} \\ &\approx 900\text{Kg / h} \end{aligned}$$

2. **Revoluciones por minuto.** De la fórmula 20-42, Manual del Ingeniero Químico, versión en inglés, tenemos:

$$\theta = 0.19 L / (\text{NSD})$$

Donde:

$$\begin{aligned} \theta &= \text{tiempo de paso o residencia} &&= 2\text{h} = 120\text{min} \\ L &= \text{longitud del horno} &&= 60\text{ft} (18.32\text{m}) \\ N &= \# \text{ de revoluciones por minuto} &&= x \text{ rpm} \\ D &= \text{diámetro del horno} &&= 6\text{ft} (1.83\text{m}) \\ S &= \text{inclinación del horno} &&= 0.5\text{inch/ft} = 0.05\text{ft/ft de largo} \end{aligned}$$

Sustituyendo valores en la ecuación anterior tenemos,

$$N = 0.19 L / (\theta S D) = 0.19 * 60\text{ft} / (120\text{min} * 0.05\text{ft/ft} * 6\text{ft})$$

$$N = 0.3\text{rpm}$$

3. **Potencia total requerida.** De la fórmula 20-43 del Manual del Ingeniero Químico, versión en inglés, tenemos:

$$\text{bhp} = N [ 18.85y (\text{Sen } B)\omega + 0.1925DW + 0.33W ] * 1 \times 10^{-5}$$

Donde:

$$N = \# \text{ de revoluciones por minuto} \quad = 0.3\text{rpm}$$

$$\omega = \text{masa del material}$$

Si entran 1679.1Kg/h, entonces con un tiempo de residencia de 2h, deben entrar:

$$\omega = 120\text{min} * (1700.1\text{Kg} / 60\text{min}) * (2.2\text{lb} / 1\text{Kg}) \quad = 7\,480\text{lb} / \text{carga}$$

y = distancia centro del horno al centro de gravedad del producto

Este se calcula de la siguiente forma:

$$\text{Volumen del producto} = \text{masa} * \text{densidad aparente}$$

$$= (7\,480\text{lb/carga}) * (\text{ft}^3 / 10\text{lb}) * (0.02848\text{m}^3 / \text{ft}^3)$$

$$= 21\text{m}^3/\text{carga}$$

$$\text{Volumen de horno} = \pi * r^2 * \text{largo}$$

$$= \pi * (1.83\text{m}/2)^2 * 18\text{m}$$

$$= 47\text{m}^3$$

$$\text{Relación entre el volumen del producto y volumen del horno es} = (21\text{m}^3/\text{carga}) / 47\text{m}^3$$

$$= 0.44$$

De la tabla 1.20 del Manual del Ingeniero Químico, versión en inglés, se obtiene que para una relación (volumen producto/volumen horno) de 0.44 la relación (altura del lecho de sólido en el horno / diámetro del horno )

$$= h / D$$

$$= 0.46$$

$$\text{Con ello se obtiene un valor de } h = 0.46D = 0.46 * 6\text{ft}$$

$$= 2.76\text{ft}$$

$$\text{Con este valor y = Radio del horno} - 0.5h = 3\text{ft} - 0.5*(2.76\text{ft})$$

$$= 1.62\text{ft}$$

$$B = \text{ángulo de reposo del material} = 30^\circ \text{ (asumido)}$$

$$D = \text{diámetro del anillo de asiento} = 7.2\text{ft}$$

$$W = \text{masa del equipo (proporcionado por Ing. Jorge Luis Ávalos) + material}$$

$$= 133\,583\text{lb} + 7\,388\text{lb} = 140\,971\text{lb}$$

Sustituyendo los valores en la ecuación inicial, tenemos:

$$\text{bhp} = N [ 18.85y (\text{Sen } B)\omega + 0.1925DW + 0.33W ] * 1 \times 10^{-5}$$

$$\text{bhp} = (0.3\text{rpm}) [ 18.85*(1.62\text{ft}) * (\text{Sen } 30^\circ)*(7\,480\text{ lb/carga}) + 0.1925*(7.2\text{ft})*(140\,971\text{lb}) + 0.33*(140\,971\text{ lb}) ] * 1 \times 10^{-5}$$

$$= 1.1\text{bhp (break horse power)} * (0.75\text{kW} / \text{bhp})$$

$$= 0.8\text{kW} \approx 1\text{hp}$$

Por lo tanto, se utilizará un motor de 1.12kW (1.5hp) incluyendo así el factor de seguridad.

ANEXO E

LAPORATORIO FABRICA GUATEMALA

Reporte No. 6  
Clave M-56 M-53

Fecha 01 agosto 1990  
Muestra M-56 M-53  
Procedencia \_\_\_\_\_

ANALISIS QUIMICO:

ANALISIS FISICO:

SiO <sub>2</sub>	=	55.65	o/o	MBT =	meq/100gr.	Color en Crudo:
R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	=	33.75		MBIF =	meq/100gr.	Color quemado:
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	=	4.55				Vitrificación:
TiO <sub>2</sub>	=	0.88				Contracción:
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	=	28.37				Desfloculación:
Na <sub>2</sub> O	=	0.20				
K <sub>2</sub> O	=	0.00				
CaO	=	0.02				
MgO	=					
H <sub>2</sub> O	=					
PpC	=	10.50				
Li <sub>2</sub> O	=					
	=					
	=					

DILATOMETRIA: *Roca andesita alterada parece material por Nevay, esta acumulado, es el material más abundante del frente.*

ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL: *El Volcán, Moyuta.*

*Pocah, 1990*  
*R012243*

