

**UCLV**  
Universidad Central  
"Marta Abreu" de Las Villas



**FQF**  
Facultad de  
Química y Farmacia

Departamento de Química

## TRABAJO DE DIPLOMA

Título: Síntesis autosostenida a altas temperaturas de un material compuesto partiendo de colas, pirolusita, catalizador agotado y aluminio

Autor: Enmanuel George Varela

Tutores: Dr. Cs. Rafael Quintana Puchol

Santa Clara, junio, 2019  
Copyright©UCLV

**UCLV**  
Universidad Central  
"Marta Abreu" de Las Villas



**FQF**  
Facultad de  
Química y Farmacia

Academic Department of Chemistry

## **DIPLOMA THESIS**

Title: Self-propagating high-temperature synthesis of a compound material beginning from wastes, pyrolusite, tired catalyst and aluminium

Author: Enmanuel George Varela

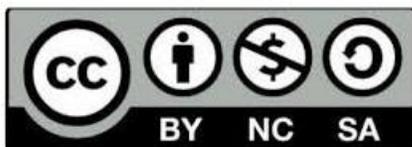
Thesis Director: Sc. Dr. Rafael Quintana Puchol

Santa Clara, June, 2019  
Copyright©UCLV

Este documento es Propiedad Patrimonial de la Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas, y se encuentra depositado en los fondos de la Biblioteca Universitaria “Chiqui Gómez Lubian” subordinada a la Dirección de Información Científico Técnica de la mencionada casa de altos estudios.

Se autoriza su utilización bajo la licencia siguiente:

**Atribución- No Comercial- Compartir Igual**



Para cualquier información contacte con:

Dirección de Información Científico Técnica. Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas. Carretera a Camajuaní. Km 5½. Santa Clara. Villa Clara. Cuba. CP. 54 830  
Teléfonos.: +53 01 42281503-1419

## Resumen

Las colas generadas en el proceso CARON de la planta “Ernesto Che Guevara” en Moa, Holguín, son una fuente de materias primas (ricas en hierro equivalente) que hoy en día se encuentran en desuso. Estas se pueden aprovechar para lograr la obtención de un material compuesto de una forma muy económica, sin tener que aplicar grandes cantidades de energía. El presente trabajo estará dirigido a la síntesis autosostenida a altas temperaturas de un material compuesto, utilizando como materiales las colas del proceso CARON de la planta “Ernesto Che Guevara”, pirolusita, catalizador agotado y aluminio pulverizado.

## Abstract

Wastes generated in the CARON process of the "Ernesto Che Guevara" plant in Moa, Holguín, are a source of raw materials (rich in equivalent iron) that are now in disuse. These can be used to obtain a composite material in a very economical way, without use a large quantity of energy. The present work will be directed to the synthesis self-sustained at high temperatures of a composite material, using as materials the tails of the CARON process of the plant "Ernesto Che Guevara", pyrolusite, spent catalyst and pulverized aluminum.

## ÍNDICE

<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	9
<b>1. CAPÍTULO I: BASAMENTOS TEÓRICOS</b> .....	12
1.1 Materiales cerámicos compuestos .....	14
1.2 Reacciones sólido-líquido .....	15
1.3 Reacciones sólido-sólido.....	16
1.3.1 Mecanismo de interacción sólido-sólido .....	16
1.4 Síntesis autosostenida a altas temperaturas (SHS).....	18
1.5 Reacciones aluminotérmicas .....	19
1.5.1 Autosostenibilidad de las reacciones aluminotérmicas y relación que guarda con la SHS .....	22
1.6 Basamentos para la realización de un balance de masas.....	24
1.6.1 Factores de eficiencia .....	26
1.7 Estudio termodinámico .....	28
1.8 Influencia del tamaño de partícula en la SHS .....	30
1.8.1 Ley de Stokes .....	31
<b>2. CAPÍTULO II: MATERIALES Y MÉTODOS</b> .....	32
2.1 Materiales .....	33
2.1.1 Colas (residuos) generadas por el proceso CARON de la planta “Ernesto Che Guevara” .....	33

2.1.2 Aluminio en polvo.....	35
2.1.3 Pirolusita .....	35
2.1.4 Catalizador agotado .....	37
2.1.5 Molde de pastilla .....	38
2.1.6 Prensa.....	39
2.1.7 Mufla .....	39
2.1.8 Difractómetro de Rayos X .....	39
2.1.9 Mortero.....	39
2.1.10 Equipo de tamizaje y tamices.....	39
2.1.11 Microscopio óptico.....	40
2.2 Metodología para la confección de una pastilla verde .....	40
2.2.1 Balance de masas.....	41
2.2.2 Estudio termodinámico.....	41
2.2.3 Procedimiento para la confección de una pastilla verde .....	43
2.2.4 Aclaraciones prácticas .....	44
2.3 Método de la pipeta.....	45
2.3.1 Conformación de gráficos de distribución de clases granulométricas	48
2.3.2 Cálculo de los parámetros estadísticos logarítmicos (Folk y Ward)	48

2.4 Tratamiento térmico .....	50
2.5 Metalografía .....	51
2.6 Difracción de Rayos X.....	52
3. CAPITULO III: ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS .....	54
3.1 Resultados granulométricos .....	55
3.1.1 Análisis de los parámetros estadísticos logarítmicos (Folk y Ward)	
57	
3.2 Resultados arrojados por el balance de masas y el estudio termodinámico	
.....	61
3.3 Observaciones preliminares del producto obtenido .....	62
3.4 Resultados metalográficos.....	63
3.5 Análisis de los difractogramas de las DRX realizadas.....	65
CONCLUSIONES .....	72
RECOMENDACIONES.....	73
BIBLIOGRAFÍA.....	74
ANEXOS .....	77

## INTRODUCCIÓN

La industria niquelífera cubana juega un importante papel en la economía del país, siendo uno de los eslabones fundamentales que rigen a la misma. La planta “Ernesto Che Guevara”, que se encuentra en Moa, Holguín, destaca por la obtención de óxidos de níquel y cobalto a partir de menas lateritas niquelíferas cubanas del mencionado municipio (Blanco Prieto, 1982), las cuales se caracterizan por la presencia de diversos óxidos y oxihidróxidos, principalmente de hierro (Valdivia García et al., 2013).

La obtención de óxidos de níquel y cobalto en dicha industria se realiza a partir del proceso de lixiviación carbonato-amoniaco (CARON) aplicado en las lateritas minadas. En el proceso se obtienen en valores aproximados 378,541 m<sup>3</sup> de cola (residuos del proceso) en forma de pulpa, las cuales contienen aproximadamente 5 t de amoníaco, 10 a 15 t de níquel equivalente y unas 1800 t de hierro equivalente, siendo este último el principal componente de las colas, las cuales son acumuladas en diques a la intemperie (Blanco Prieto, 1982). Dichos diques se encuentran actualmente sobrecargados, lo cual junto a la exposición de las colas representa alta nocividad para los diferentes organismos, debido al contenido de metales y minerales finamente divididos presentado.

Debido al alto contenido de óxidos de hierro y otros minerales que presentan las colas obtenidas en el proceso y siguiendo la posibilidad de reducir a los mismos, estas pueden ser reutilizadas para la confección de materiales cerámicos compuestos. Estos productos son una familia de materiales compuestos

(metalocerámicos a escala nanométrica) con una alta incidencia industrial, especialmente en el sector de las herramientas de corte. Se fabrican por técnicas pulvimetalúrgicas y están constituidos por una matriz o fase metálica, la cual normalmente es cobalto (Co) o níquel (Ni), que aglomera a una fase cerámica, formada típicamente por carburos o carbonitruros de metales refractarios (GORDO et al., 2004). Una vertiente de este proceso es una sinterización sencilla entre un producto duro y cobalto o níquel puro como pegamento. La concepción de estas cerámicas compuestas fue una antesala remota a la de la presente investigación, que consiste en lograr una síntesis simultánea a escala micrométrica de un material complejo que debe presentar una cerámica y una aleación metálica, ambos de composición compleja, los cuales pueden sinterizar o no. Se propone para dicha obtención la utilización de una síntesis autosostenida a altas temperaturas (SHS por sus siglas en el idioma inglés), proceso redox, aluminotérmico y pirometalúrgico que permite la sinterización de dicho material partiendo de determinado sistema de mezcla. En estos materiales compuestos, la fase cerámica confiere propiedades como dureza y resistencia a la corrosión y a la oxidación, mientras que la fase metálica confiere la sostenibilidad de la fase cerámica; ambas fases logran una sinergia de manera general. La posibilidad de obtener estos tipos de materiales con funcionalidades similares a partir de residuales permitiría en nuestro país la sustitución de importaciones por productos nacionales; además, se aprovecharían las colas acumuladas del proceso niquelífero y contribuiría a la reducción de la contaminación medioambiental que generan los mismos. Una vez lograda dicha obtención del

material se hace necesario el estudio de diferentes atributos del mismo con la meta de precisar su composición real y propiedades.

Esta situación genera como problema investigativo la siguiente cuestión:

- ¿Cómo se puede obtener un material compuesto utilizando colas de la planta “Ernesto Che Guevara”?

Esto nos lleva a tener como objetivo general:

- Realizar la síntesis autosostenida a altas temperaturas (SHS) de un material compuesto partiendo de [Colas (“Ernesto Che Guevara”) + pirolusita + catalizador agotado + aluminio].

Objetivos específicos:

1. Obtener el material compuesto partiendo del sistema cuaternario de [Colas (“Ernesto Che Guevara”) + pirolusita + catalizador agotado + aluminio].
2. Evaluar la influencia del tamaño de partícula de las colas en la SHS llevada a cabo.
3. Interpretar los patrones de Difracción de Rayos X (DRX) obtenidos para los productos.

# 1. CAPÍTULO I: BASAMENTOS TEÓRICOS

# 1. Basamentos teóricos

Para llevar a cabo la síntesis de un material cerámico compuesto se necesita confeccionar una mezcla pirometalúrgica autosostenida diseñada para ello. Se debe buscar apoyo en diferentes consideraciones sobre cómo y hasta qué punto ocurren las reacciones en el sistema propuesto, así como el umbral energético a vencer para iniciar la reacción. Una vez obtenida una pastilla verde (se refiere a la pastilla sin tratamiento térmico que se obtiene al prensar cierta masa de la mezcla diseñada), se debe aplicar cierta cantidad de calor, lo que desataría un proceso aluminotérmico (reacciones sólido-sólido) a partir de los componentes de los materiales y el aluminio, lográndose una transformación química en el sistema. Este proceso ocurre bajo las condiciones de una síntesis autosostenida a altas temperaturas (SHS), lográndose así la sinterización del material. La aplicación parcial de estos procesos requiere un conocimiento profundo del mecanismo del mismo, de otra manera se haría imposible controlar el proceso y proveer condiciones óptimas para la obtención de productos de alta calidad (Merzhanov, 1995). Una vez realizada la síntesis se deben realizar diferentes ensayos para la caracterización del material obtenido, ya que no se conoce a profundidad la composición y fases que presenta el mismo, solo la vaga idea que entrega el balance de masas. Para ello es necesaria la aplicación de diversas técnicas experimentales que facilitan el estudio alrededor de este contexto determinante, así como de la importancia y utilidad que podría tener dicho material.

## 1.1 Materiales cerámicos compuestos

Clásicamente, los materiales cerámicos compuestos se caracterizan por presentar en su estructura una fase metálica compuesta habitualmente por cobalto (Co) o níquel (Ni), que aglomera a una fase cerámica, formada típicamente por carburos o carbonitruros de metales refractarios, muy duros o de ambas características (GORDO et al., 2004). La obtención de estos es llevada a cabo normalmente con materias primas ultrapuras. El hecho de esta generalidad no es el caso de este trabajo ya que, a diferencia, se quiere realizar la síntesis mediante un grupo de reacciones que ocurrirán en una mezcla previamente diseñada, aprovechándose la composición de la misma para la sustitución de dichas materias primas, así como las diferentes fases. Estos materiales a obtener están diseñados para lograr una sinergia entre las propiedades de los constituyentes de las reacciones pirometalúrgicas autosostenidas necesarias para la elaboración de los mismos, lo cual hace que, una vez diseñados, sean más resistentes a las altas temperaturas, al desgaste físico, al ataque químico ácido-base de agentes externos y a la ruptura (Sánchez Castro, 2016). Comúnmente, la adición de partículas cerámicas a un metal mejora la resistencia a la deformación y a las altas temperaturas; la adición de partículas metálicas a una cerámica eleva la tenacidad y resistencia a la ruptura (Sánchez Castro, 2016). Como los metales típicos usados para la obtención de estos compuestos son muy escasos, caros, y están considerados nocivos para la salud y el medio ambiente, existe un gran interés en variar el uso de dichos metales por otros no tan dañinos y más baratos y abundantes, como podría ser el hierro o aleaciones

bases del mismo (GORDO et al., 2004). Por ello se utilizará para la confección de dicho material las colas de la planta “Ernesto Che Guevara”, las cuales en su composición presenta un gran porcentaje de hierro en equivalente. Además, aprovechando la composición del catalizador agotado adquirido en la planta “Pedro Soto Alba” de Moa, Holguín (Blanco Prieto, 1982) (óxido de vanadio (V) usado como catalizador en el proceso de lixiviación ácida (HPAL) en dicha planta) se desea incluir como componente del material cerámico compuesto el metal vanadio, esperando una mejoría de la dureza del material.

## **1.2 Reacciones sólido-líquido**

Una vez conformadas las pastillas verdes, se debe suministrar a las mismas un tratamiento térmico para lograr la iniciación del proceso de síntesis. Las reacciones en el sistema cuaternario propuesto parten desde el punto en que el aluminio logra fundirse y realizar difusión entre las cavidades porosas e intersticios de la mezcla, cubriendo con una capa muy delgada así a los demás componentes, proceso que ocurre a nivel micrométrico, englobando así grano a grano. Esto garantiza que las reacciones aluminotérmicas en el proceso ocurran a nivel topoquímico. Como el aluminio se funde debido al tratamiento térmico a una temperatura de entre 600-650 °C, se puede definir que en un inicio las reacciones aluminotérmicas serán primeramente del tipo sólido-líquido y ocurrirán a escala micrométrica.

## 1.3 Reacciones sólido-sólido

En este caso, iniciadas por las reacciones aluminotérmicas (sólido-líquido) las demás reacciones que ocurren en a lo largo de la SHS llevada a cabo se pueden catalogar como reacciones sólido-sólido, las que se definen como aquellas reacciones donde uno o más de los reactivos son sustancias sólidas. Estas pueden ser divididas en dos clases dependiendo en tanto la reacción tome lugar en la superficie de un reactivo sólido o en el interior del mismo. Cuando todos los reactivos son sólidos, las reacciones son referidas como *reacciones entre sólidos* (Remy, 1956). Si un producto (sólido o no) es formado en la reacción, el cambio químico puede continuar hasta la superficie del (los) reactivo/s sólido/s solo si el producto es lo suficientemente poroso para permitir el acceso a la superficie de gases o líquidos, ya sean productos o reactivos presentes (Remy, 1956). Para el caso de reacciones entre sólidos del tipo pirometalúrgicas autosostenidas, esto es solo posible si el cambio químico toma lugar en el interior de una de las sustancias y rebasa una barrera energética que brinda la autosostenibilidad del proceso. Este tipo de reacciones tiene la peculiaridad de que a medida que avanza la reacción, se van formando diferentes intermediarios, compuestos por los reactivos iniciales y por las mismas sustancias que se van obteniendo con el avance de dicho proceso.

### 1.3.1 Mecanismo de interacción sólido-sólido

El mecanismo que esencialmente rigen las reacciones del tipo sólido-sólido está basado fundamentalmente en la difusión entre los constituyentes del sistema,

siendo esta un factor fundamental en las propiedades de los productos. El término difusión se refiere al mezclado progresivo de diferentes sustancias en contacto con otra, como un resultado del movimiento molecular, sin la operación de fuerzas externas (Remy, 1956). El proceso de difusión es de fundamental importancia para las reacciones de este tipo que ocurren tanto como en la superficie como en el interior. Existen varios mecanismos que explican la ocurrencia de la difusión, pero uno de los mecanismos más probables es la difusión intersticial. Cuando en la estructura cristalina está presente un pequeño átomo intersticial, este átomo pasará de un sitio a otro. Para este mecanismo no es necesario la existencia de vacancias; en parte, porque el número de sitios intersticiales es mucho mayor que el de vacancias, por lo que se espera que la difusión intersticial sea rápida (Askeland et al., 2017). De manera general se puede decir que una vez que este fenómeno comienza, se empiezan a crear diferentes tipos de componentes intermedios entre las superficies de contacto existente entre los reactivos y productos involucrados en una reacción (Remy, 1956).

En función a una combustión, la teoría Khaikin-Aldushin-Merzhanov asume que la reacción en la onda de combustión procede como una difusión reactiva: en contacto entre las partículas de los reactivos, se genera una película de productos, los cuales van creciendo lentamente. Lo que limita este fenómeno es la propia difusión de los reactivos a través de dicha película (Merzhanov, 2006). El hecho de que exista la posibilidad de que ocurra difusión durante la obtención de una aleación multicomponente puede traer consigo deformación en el compuesto sintetizado y una propagación desigual de los componentes del

sistema. Es debido a esto que para el desarrollo de un material cerámico compuesto a partir del sistema propuesto se deben conformar pastillas verdes bien prensadas y poco porosas. De esta forma se cede al sistema una mayor superficie de contacto, ocurriendo la difusión de una manera más factible, reduciendo los inconvenientes anteriormente mencionados. Es válido aclarar que la difusión sólido-sólido ocurre en consecuencia a la etapa de reducción en las reacciones aluminotérmicas.

#### **1.4 Síntesis autosostenida a altas temperaturas (SHS)**

Para la obtención de un material cerámico compuesto se ha seleccionado como proceso rector la aplicación de una síntesis autosostenida a altas temperaturas (SHS, por sus siglas en inglés), con el propósito de obtener el material a partir de materias primas no puras aprovechando la energía liberada en la reducción de los diferentes metales que componen la mezcla, en vez de suministrar altas cantidades de energía al proceso, como comúnmente se lleva a cabo este tipo de obtención. Dichos procesos son definidos como un tipo de combustión donde ocurren fenómenos químicos no lineales (Merzhanov, 1995). Se consideran SHS cualquier proceso de combustión formador de materiales que involucren reactivos de naturaleza variada (Merzhanov, 2004). En el régimen autosostenido de SHS, precalentar un extremo de una mezcla del reactante inicia una reacción exotérmica. Una vez iniciada, la reacción se autosostiene (por la generación de calor del proceso) y la zona caliente de reacción se propaga a través de la muestra, dejando a su paso el producto sólido final (Pampuch, 1993). La

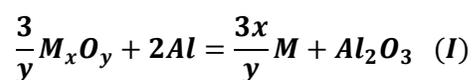
aplicación parcial de estos procesos requiere un conocimiento profundo del mecanismo del mismo, de otra manera se haría imposible controlar el proceso y proveer condiciones óptimas para la obtención de productos de alta calidad (Merzhanov, 1995). La principal característica de las SHS es que requieren un pequeño período de tiempo para lograr altas temperaturas de combustión debido al calor generado por las reacciones exotérmicas. Esto ocurre cuando se alcanza la llamada temperatura de combustión adiabática, la cual se logra cuando se le cede al sistema cierta energía para alcanzar dicho valor de temperatura, donde a partir de este punto se logra la autosostenibilidad de la síntesis (Merzhanov, 2004). De esta forma en la mayoría de los casos se logra un alto grado de conversión, la parcial autopurificación de impurezas y la factibilidad de sintetizar directamente objetos con una estructura deseada e incluso formas y dimensiones (Merzhanov, 2004), aunque este último rasgo no sea el caso de este trabajo.

Como la SHS realizada en este caso ocurre a partir de una mezcla donde se utiliza aluminio como agente reductor, se puede afirmar la presencia de reacciones aluminotérmicas en dicho proceso. Estas inician la síntesis partiendo desde que el aluminio funde y cubre las demás partículas sólidas presentes en la mezcla. Estos hechos hacen que dichas reacciones presenten alta importancia para el entendimiento de la SHS propuesta.

## **1.5 Reacciones aluminotérmicas**

Las reacciones que inician la síntesis en el sistema cuaternario propuesto son reacciones aluminotérmicas, tratándose de reacciones sólido-líquido en este

caso. Dichas reacciones dan paso a las interacciones sólido-sólido que ocurrirán a escala micro y puntual. El aluminio tiene una gran afinidad por el oxígeno, visto esto a través del relativo alto calor de formación de su óxido (-399,09 kcal / mol), lo que permite que en una gran cantidad de casos puedan desarrollarse reacciones químicas de oxidación-reducción en relaciones estequiométricas, sin la necesidad de suministrar energía adicional, una vez que la reacción es iniciada en la mezcla pirometalúrgica. En procesos pirometalúrgicos, estas reacciones son de naturaleza redox y fuertemente exotérmicas, presentando una relativa alta velocidad de reacción, llegando en ocasiones a ser explosivas, dando como resultado un metal y una escoria, ésta última constituida fundamentalmente por óxido de aluminio. Este proceso ha sido denominado aluminotermia (Perdomo González et al., 2014). La ecuación química general, que representa el proceso aluminotérmico, es la siguiente:



Donde: M (metal del óxido a reducir)

Debido al carácter cuasi lineal de la variación de energía libre de Gibbs, siempre y cuando no haya transformaciones de fase, ( $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = f(T, \text{ en K})$ ) de las reacciones de oxidación-reducción, de diferentes metales en determinados rangos de temperatura, se toma la posición relativa entre estas rectas en el diagrama de Ellingham (Figura 2), considerando los criterios de la ecuación anterior como estrategia de predicción de la factibilidad de una reacción REDOX,

siendo:  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$ , las variaciones de la entalpía y entropía estándares del sistema y T, la temperatura en K (Perdomo González et al., 2014).

Según el diagrama de Ellingham (**Figura 1**), correspondiente a la formación de óxidos, las rectas presentan en el origen un intercepto en las ordenadas, que corresponde a  $\Delta H^\circ$  y cuyas pendientes representan el valor de  $\Delta S^\circ$ . Al utilizar este diagrama o las tablas para el análisis de los valores de la energía libre de formación, para los diversos óxidos a una temperatura determinada, se revela la extensión del carácter reductor del aluminio en estas reacciones.

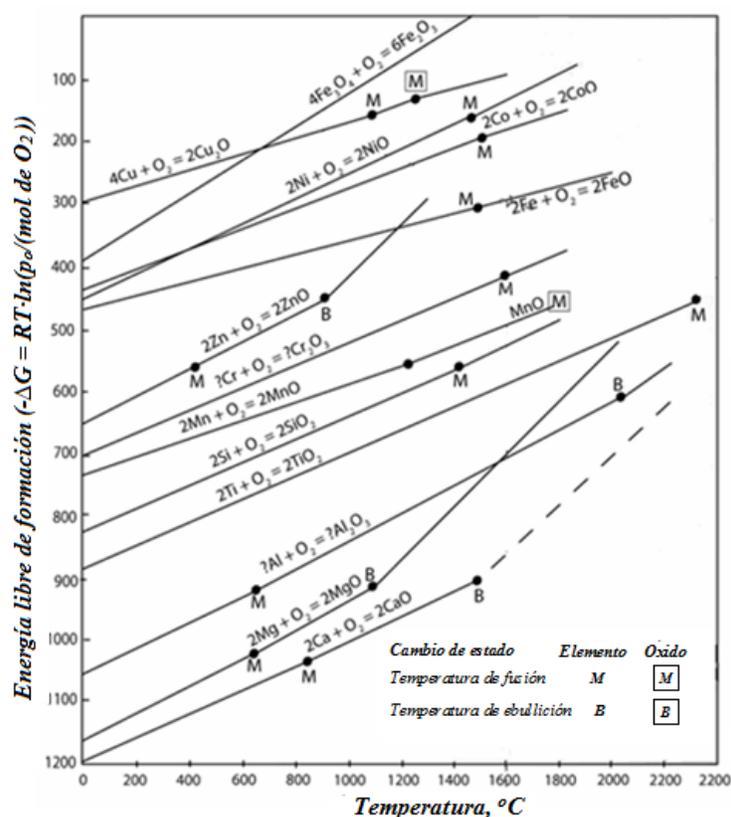
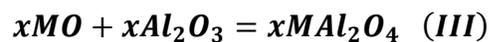
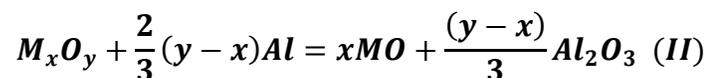


Figura 1: Diagrama de Ellingham

Debido a esto es que es factible utilizar el aluminio como un agente reductor en estas reacciones, pero también pueden usarse otros metales como es el caso del magnesio y el calcio.

Esta reducción puede ocurrir parcialmente, obteniéndose entonces un óxido del metal reducido en su estado 2+, en vez de dicho metal en su estado natural. Si se diera el caso anterior, dicho óxido reacciona con el óxido de aluminio (III) ya obtenido para dar lugar a la formación de espinelas (Perdomo González et al., 2014). Se puede representar lo descrito en las siguientes reacciones generales:



Como los materiales contienen en su composición diversos analitos en forma de minerales, estos a consecuencia no reaccionan directamente ni lo hacen de una sola manera (Quintana Puchol, 2017a). Dichos analitos reaccionarán según su factor de eficiencia de forma directa; el resto del mineral puede reaccionar de forma incompleta o simplemente no hacerlo. Es válida la aclaración ya que las reacciones aluminotérmicas en estos casos ocurrirán hasta el punto en que la reactividad de los analitos permita.

### **1.5.1 Autosostenibilidad de las reacciones aluminotérmicas y relación que guarda con la SHS**

El proceso aluminotérmico presenta una barrera energética que debe ser vencida para que, una vez iniciado el proceso, el mismo se mantenga activo hasta que

concluya. Esta barrera rige la autosostenibilidad del proceso. La reducción aluminotérmica ocurre fuera de un horno o mufla cuando la temperatura de reacción excede la temperatura de fusión de los óxidos que son reducidos. Si la cantidad de calor involucrada en este proceso es insuficiente, se deben utilizar fuentes externas para suministrar la energía adicional requerida (Eissa et al., 2010). La barrera energética a vencer en el proceso de reducción aluminotérmico está tabulada en  $-625 \text{ kcal / kg}$  (Eissa et al., 2010); si el sistema aporta una energía igual o mayor a dicha barrera, se alcanzará la característica de autosostenibilidad (Eissa et al., 2010). Este criterio no es algo absoluto, ya que cuando se trata de reacciones donde los reactivos no son puros o se encuentran en minerales con impurezas se debe tener en cuenta que la capacidad de reaccionar de estos es menor a la esperada; esto trae consigo una variabilidad en este criterio, haciendo difícil la predicción del mismo, siendo conveniente la selección de datos clave.

Como anteriormente se había mencionado, las reacciones aluminotérmicas son las iniciadoras de la SHS propuesta. Dado el hecho, se puede afirmar que la temperatura de combustión adiabática a alcanzar coincide o es muy cercana al valor de la barrera termodinámica que se requiere superar en el proceso aluminotérmico, debido a la coincidencia del carácter de autosostenibilidad de ambos procesos descritos, uno en relación directa y cercana al otro. Dichos valores de energía deben de alcanzarse alrededor del valor de temperatura de fusión del aluminio ( $600\text{-}660 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Para asegurar el alcance de la temperatura en todo el sistema, se debe aplicar una temperatura superior a dichos valores.

## 1.6 Basamentos para la realización de un balance de masas

A partir de las composiciones y de las posibles reacciones aluminotérmicas se puede llevar a cabo un balance de masas entre los materiales reaccionantes y las posibles fases que se van a obtener como componentes del material cerámico sintetizado para luego dar paso a la conformación de un diseño de mezcla que permita la confección de una pastilla verde. Dicho diseño debe tener características pirometalúrgicas y autosostenidas; la pastilla se obtiene para luego ser tratada térmicamente en la obtención de un material cerámico compuesto. La realización de este balance de masa brinda información empírica de las posibles fases conformantes del producto obtenido finalizada la SHS, lo cual resulta útil en la posterior caracterización del material.

El balance de masas se basa en la “Ley de conservación de la masa” la cual dicta que:

*“En toda reacción química la masa se conserva, es decir, la masa total de los reactivos es igual a la masa total de los productos.”*

Teniendo en cuenta dicha ley, la masa que se obtiene en el producto final debe ser igual a la suma de las diferentes masas de los reaccionantes. Partiendo de esto, se puede aplicar la “Ley de Proust” para calcular la masa necesaria de aluminio para que reaccionen los diferentes componentes de los materiales; también esta ley permite calcular las masas de los diferentes componentes del ente que se espera sintetizar. Nótese que con dicha ley se calculan las masas

esperadas de los componentes por separado del material cerámico compuesto y no la masa del mismo en general, ya que, para una aleación, esta ley no se cumple. La “Ley de Proust” plantea:

*“Cuando dos o más sustancias se combinan para formar un compuesto dado, lo hacen en una relación másica invariable”*

El enunciado anterior permite llegar a una finalidad matemática siguiendo la estequiometría de una reacción:



Entonces se puede plantear la siguiente razón:

$$\frac{n_A}{a} = \frac{n_B}{b} = \frac{n_C}{c} = \frac{n_D}{d}$$

Donde:  $n_A$ ,  $n_B$ ,  $n_C$ ,  $n_D$  (cantidad de sustancia correspondiente al compuesto expresada en moles);  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  (coeficientes estequiométricos correspondientes)

Para aplicar esta ley se debe tener en cuenta de que la metodología correcta a aplicar sería realizar los cálculos en base a los datos de un solo compuesto, preferiblemente un reaccionante; la razón con respecto a un compuesto de masa o cantidad de sustancia previamente fijada evitaría pequeños errores en las décimas de los cálculos.

$$\frac{n_A}{a} = \frac{n_B}{b} \quad \frac{n_A}{a} = \frac{n_C}{c} \quad \frac{n_A}{a} = \frac{n_D}{d}$$

Despejando, las relaciones quedarían de la siguiente manera:

$$n_B = \frac{n_A}{a} \cdot b \quad n_C = \frac{n_A}{a} \cdot c \quad n_D = \frac{n_A}{a} \cdot d$$

Como a la hora de realizar un balance de masa lo normal es fijar las masas de los materiales a utilizar, cabe recordar que la cantidad de sustancia de determinado compuesto se puede igualar a la división entre la masa sobre la masa molar del mismo:

$$n(x) = \frac{m(x)}{M(x)}$$

Si se realiza un despeje de lo anterior en las razones planteadas por la Ley de Proust, surgiría lo siguiente:

$$\frac{m_A}{M_A a} = \frac{m_B}{M_B b} = \frac{m_C}{M_C c} = \frac{m_D}{M_D d}$$

Luego, en vez de determinar cantidades de sustancias mediante las razones anteriores, se determinarían las masas.

### 1.6.1 Factores de eficiencia

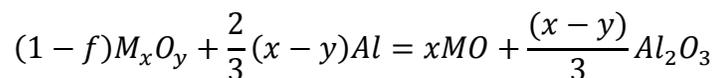
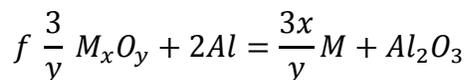
Los componentes de los materiales que participan en el proceso aluminotérmico se encuentran la mayoría en forma de minerales. En consecuencia, los compuestos que presentan los materiales en su composición no reaccionan directamente ni lo hacen de una sola manera (Quintana Puchol, 2017a). Se debe tener en cuenta a la hora de realizar los cálculos estequiométricos a los factores de eficiencia correspondientes a cada componente de los materiales de la mezcla, debido a que estos indican hasta qué punto se rigen las reacciones, así como la masa real que reacciona. Esto se debe al hecho de la forma real en que

se encuentran los compuestos de los materiales a utilizar, ya que la mayoría de sus componentes forman minerales entre ellos, existiendo una muy baja posibilidad de encontrar a uno de los analitos de manera aislada.

**Tabla I:** Factores de eficiencia de analitos presentes en las composiciones de los materiales (Quintana Puchol, 2017a)

<b>Factores de eficiencia</b>	
<b>Analitos</b>	<b>Fact. Efic.</b>
SiO <sub>2</sub>	0.75
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.9
NiO	1
CoO	1
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.7
MnO	0.85
MnO <sub>2</sub>	0.8
MgO	1
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.75

Estos factores indican la masa de un analito determinado que reacciona en la reducción aluminotérmica total, mientras que el resto de la masa del mismo reacciona en la reducción parcial:



Donde: f (factor de eficiencia del óxido a reducir), 1-f (factor de eficiencia restante para la reducción parcial)

La masa real de un analito que reacciona sería entonces el factor correspondiente multiplicado por la masa en proporción determinada, y el resto de la masa del mismo (definida como  $1-f \times m[\text{analito}]$ ) se reduce parcialmente. Cuando el factor es 1, la reacción ocurre totalmente.

## 1.7 Estudio termodinámico

Para saber la espontaneidad de las reacciones aluminotérmicas iniciadoras de la SHS se hace necesario un estudio termodinámico concluyente en la energía libre de Gibbs ( $\Delta G^{\circ}_R$ ). Esto determina cuáles de dichas reacciones ocurren, así como la energía que aporta cada una de ellas. El valor de la energía aportada por el sistema debe sobrepasar el umbral energético de las reacciones aluminotérmicas, alcanzándose así la temperatura de combustión adiabática y el carácter de proceso autosostenido. La  $\Delta G^{\circ}_R$  se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta G^{\circ}_R = \Delta H^{\circ}_R - T\Delta S^{\circ}_R$$

Donde:  $\Delta H^{\circ}_R$  (entalpía de reacción),  $\Delta S^{\circ}_R$  (entropía de reacción) y T (temperatura).

Es necesario para hallar  $\Delta G^{\circ}_R$  calcular  $\Delta H^{\circ}_R$  y  $\Delta S^{\circ}_R$ , lo cual se logra mediante las siguientes ecuaciones:

$$\Delta H^{\circ}_R = \sum n \cdot \Delta H^{\circ}_f(\text{productos}) - \sum n \cdot \Delta H^{\circ}_f(\text{reaccionantes})$$

$$\Delta S^{\circ}_R = \sum n \cdot \Delta S^{\circ}_f(\text{productos}) - \sum n \cdot \Delta S^{\circ}_f(\text{reaccionantes})$$

Donde:  $n$  (coeficiente estequiométrico),  $\Delta H_f^\circ$  (entalpía de formación),  $\Delta S_f^\circ$  (entropía de formación).

El criterio de espontaneidad se mide según el valor de  $\Delta G^\circ_R$ : si  $\Delta G^\circ_R > 0$  la reacción no es espontánea; si  $\Delta G^\circ_R < 0$  la reacción es espontánea. Sabiendo esto, podemos predecir cuáles de los componentes de los materiales reaccionan.

Partiendo de los valores de  $\Delta H^\circ_R$  obtenidos, si estos son multiplicados respectivamente por la cantidad de sustancia reaccionante del óxido metálico que reacciona con el aluminio, entonces obtendremos valores de energía aportada por la reacción (Quintana Puchol, 2017a).

$$\Delta H_{aportado}^\circ = n(M_xO_y) \cdot \Delta H_R^\circ$$

La relación entre estos valores y la masa total de la mezcla en kilogramos predice la autosostenibilidad del proceso (Quintana Puchol, 2017a). Si dicha relación cumple que:

$$\frac{\Sigma \Delta H_{aportado}^\circ [kcal]}{m(mezcla) [kg]} \geq -625 kcal/kg$$

entonces el proceso se caracteriza como autosostenido, lográndose vencer la barrera energética relacionada. Para el cálculo de las cantidades de sustancias de los diferentes óxidos se hace necesario fijar masas determinadas para los materiales, lo cual se logra a partir de la aplicación del balance de masas para la confección del diseño de una mezcla.

## 1.8 Influencia del tamaño de partícula en la SHS

Cuando se desempeña un proceso reactivo, el tamaño de partícula normalmente es un alto factor a tener en cuenta, ya que este es capaz de influir directamente en los productos que se obtienen. Menores tamaños de partículas de los reaccionantes en un sistema, otorgan un mayor contacto entre reactivos, siendo mayor la superficie de contacto entre los mismos, lo que garantiza la ocurrencia de reacciones más eficaces y rápidas cinéticamente, así como productos de alta calidad. También puede influir en la composición del producto, así como en la proporción de las fases que se generan a partir de los reaccionantes (Quintana Puchol, 2017a).

Con el fin de valorar la influencia en la SHS del tamaño de partículas de las colas se esboza realizar dos mezclas pirometalúrgicas (utilizando el diseño elaborado) variando el tamaño de partícula de las colas en cada una de dichas mezclas. Para ello, estas se deben tamizar inicialmente por un tamaño de partícula en específico y luego tomar una porción ya tamizadas y volverlas a tamizar por un tamaño de partículas menor. En este caso, la luz de malla seleccionada inicialmente será 75  $\mu\text{m}$  y la más pequeña 63  $\mu\text{m}$ . Mediante un ensayo de Difracción de Rayos X (DRX) aplicado a los productos se sabría las variaciones entre ambos productos y de esta forma hasta qué punto influyó la diferencia impuesta.

El desarrollo granulométrico de dichas colas tamizadas se debe valorar mediante algún ensayo para conocer la distribución de granos existentes en cada caso y de esta forma estar al tanto de los tamaños de partículas granulométricamente

predominantes y que puedan presentar mayor influencia en el desarrollo de la SHS. Esto resultaría muy útil como información preliminar para el posterior estudio de los productos obtenidos. Para ello se elige aplicar el método de la pipeta a muestras de cada una de las colas tamizadas. Este tiene como basamento la relación existente entre el tamaño de partícula y la velocidad en que se asientan las partículas en determinado medio.

### 1.8.1 Ley de Stokes

La ley que rige el basamento del método de la pipeta es la nombrada Ley de Stokes, la cual expresa la relación existente entre el tamaño de partícula y la velocidad de caída de partículas sólidas esféricas en cualquier líquido como medio (E. Jackson, 1935). La ecuación de Stokes hace muestra de ello:

$$t = \left[ \frac{18 \cdot H \cdot u}{(P_1 - P_2)g \cdot d^2} \right] 10^8$$

Donde: t (tiempo de asentamiento en segundos), H (profundidad de asentamiento en centímetros), u (viscosidad del medio en poises),  $P_1$  (densidad de partículas en  $\text{g/cm}^3$ ),  $P_2$  (densidad del medio en  $\text{g/cm}^3$ ), g (aceleración gravitacional,  $980 \text{ cm/sec}^2$ ), d (diámetro de las partículas en micrómetros  $-\mu\text{m}$ ).

Esta ecuación contiene la limitante de que las partículas se consideran solamente esféricas. No se toma en cuenta las diversas formas que pueden presentar los granos, ni la influencia de dicha forma en la velocidad de caída de los mismos (E. Jackson, 1935).

# 2. CAPÍTULO II: MATERIALES Y MÉTODOS

## 2. Materiales y métodos

### 2.1 Materiales

Como la pastilla verde se obtiene con el objetivo de procesarla mediante un tratamiento térmico para obtener un material cerámico compuesto, es importante realizar un análisis de la composición química de los materiales, principalmente de las colas, ya que estas son el material de mayor interés en el proceso. La introducción de un agente reductor en entre los componentes de la mezcla es necesario, ya que mediante la reducción de los metales en las colas a partir de reacciones aluminotérmicas se logra hacer una aleación multimetálica, confiriendo al producto a sintetizar un mayor soporte. Debido al alto consumo energético requerido para que ocurran dichas reacciones, existe la necesidad de introducir una fuente de combustión. Además, para lograr dureza en el material compuesto, sería práctico la introducción de algún ente en su composición que lo haga más resistente y tenaz. El sistema propuesto posee lo requerido para la síntesis tratada, ya que refleja todo lo mencionado anteriormente.

#### 2.1.1 Colas (residuos) generadas por el proceso CARON de la planta “Ernesto Che Guevara”

Estos residuos son el principal material a utilizar. La composición de los mismos está dada cualitativamente en diversos óxidos metálicos, encontrándose la mayoría de estos formando diversos minerales registrados, como son maghemita ( $\gamma$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetita ( $\text{Fe}_2\text{O}_4$ ), Mg-cromita ((Mg,Fe)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) y fayalita

(Fe, Mg)<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>) (Rojas Purón and Turro Breff, 2003) y no de forma independiente. Presenta propiedades magnéticas debido a la presencia de altas concentraciones de hierro en forma de magnetita (Quintana Puchol, 2017a). Conocer la composición de las colas es necesario para el posterior análisis químico del proceso. Nótese que el componente más aportado por la composición de las colas será el óxido de hierro (III) [Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>].

**Tabla II:** *Composición química de las colas obtenidas en el proceso CARON aplicado en la fábrica “Ernesto Che Guevara”*

Analito	% en peso	
	R	L
SiO <sub>2</sub>	12,00	11,81
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,40	3,50
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	67,95	66,24
MgO	7,10	7,13
MnO	0,91	0,95
NiO	0,37	0,35
CoO	0,10	0,08
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,05	5,09
<b>Ni/Co</b>	<b>3,70</b>	<b>4,37</b>

*NOTA: Las muestras designadas con la letra **R** corresponden a la etapa tecnológica de recuperación de amoniaco, mientras que las muestras designadas con **L** corresponden al proceso de lixiviación (composición final de las colas). R y L son etapas tecnológicas de producción en la planta (Valdivia García et al., 2013).*

Aunque los valores en comparación no varían mucho, como la composición final de las colas viene dada después del proceso de lixiviación, para el análisis se

toma la composición *L*. La abundancia del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en las colas es un hecho benefactor, ya que esto nos permitirá obtener hierro por encima de todo metal en el proceso aluminotérmico. Consecuentemente, el hierro puede conformar la mayor parte de la fase metálica del material cerámico compuesto, así como fuertes aleaciones metálicas comprendidas dentro de dicha fase.

### **2.1.2 Aluminio en polvo**

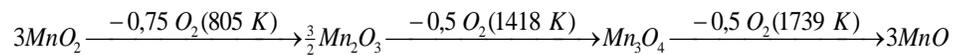
El aluminio es un metal no ferroso y es el tercer metal más abundante en la corteza terrestre, constituyendo el 8 % de esta. Tiene punto de fusión bajo y es blando, aunque debidamente aleado se obtienen resistencias comparables al acero, por lo cual es muy útil para una amplia gama de industrias, como la construcción, minería y la aeronáutica. Este es el único metal que proporciona dureza con bajo peso; es sumamente fácil de pulir, tenaz, dúctil y maleable. Este metal presenta un carácter reductor, por lo cual en las reacciones aluminotérmicas se encargará de reducir todos los metales oxidados que componen las colas. Además, es el material encargado de generar en teoría la mayor parte de la fase cerámica que compone el material compuesto esperado. El aluminio en polvo utilizado fue adquirido en el Instituto de Soldadura.

### **2.1.3 Pirolusita**

La pirolusita es óxido de manganeso (IV) [ $\text{MnO}_2$ ] en su mayoría. Usualmente tiene una génesis típicamente sedimentaria, formándose como depósito químico en mares, antiguos lagos, pantanos y lagunas, con escasa circulación de agua muy ricas en oxígeno. También se presenta como mineral secundario originado por la

alteración superficial de minerales de manganeso (2004). Tiene utilidad también como oxidante en la obtención de cloro, bromo y oxígeno, así como de decolorante de los vidrios y colorante de cerámicas.

El comportamiento térmico de la pirolusita durante la reacción aluminotérmica trae como consecuencia la disociación de los óxidos de manganeso, desde el  $MnO_2$ , hasta  $MnO$  de manera escalonada (Perdomo González et al., 2014).



Teniendo en cuenta este diagrama, podemos predecir que el aluminio puede reducir cualquiera de los óxidos de manganeso representados. Esto traería consigo una mayor cantidad de calor generado por el proceso en consecuencia al contenido de oxígeno en el óxido involucrado, o sea, mientras más oxígeno exista en el óxido, mayor cantidad de calor se genera en el proceso el cual aporta a vencer la barrera termodinámica existente. Esta reacción puede ser muy violenta debido a la cantidad de calor generada, lo cual es un inconveniente; este problema decrece porque en los demás materiales existen componentes inertes que apaciguan este efecto (Perdomo González et al., 2014). La pirolusita utilizada fue adquirida en el Instituto de Soldadura.

**Tabla III:** *Composición química de la pirolusita*

<b>Pirolusita</b>	
<b>Comp.</b>	<b>m (%)</b>
SiO <sub>2</sub>	5,6
MnO <sub>2</sub>	76,14
MnO	0,14
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,51
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,54
CaO	1,35
MgO	0,3
Na <sub>2</sub> O	0,47
K <sub>2</sub> O	0,24
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,02
S	0,01
otros	12,68
Subtotal	87,32
<b>TOTAL</b>	<b>100</b>

#### **2.1.4 Catalizador agotado**

Catalizador agotado se refiere a cualquier catalizador que presente pérdida de actividad catalizante producida por la adsorción de pequeñas cantidades de determinadas sustancias (venenos) sobre sus centros activos, generalmente de forma irreversible. Como material está el óxido de vanadio (V) [V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>] usado como catalizador en el proceso de lixiviación ácida (HPAL) realizado en la planta “Pedro Soto Alba” de Moa, Holguín (Blanco Prieto, 1982). Dicho catalizador se envenena con azufre debido a que es utilizado en el proceso de obtención de ácido sulfúrico en la planta antes mencionada. Como el catalizador es óxido de vanadio (V), es posible que se involucre como una de las reacciones aluminotérmicas, obteniéndose el metal vanadio [V], el cual formaría una fuerte aleación con el

hierro obtenido en el proceso. Dicha aleación es conocida por su dureza y resistencia a la corrosión, lo que sería un buen aporte a la composición de cualquier material compuesto similar al que se quiere sintetizar. De esta manera se le da un uso a este catalizador, el cual se encuentra acumulado en grandes cantidades sin utilidad.

**Tabla IV:** *Composición química del catalizador (S.A)*

<b>Catalizador</b>	
<b>Analito</b>	<b>m (%)</b>
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8
SiO <sub>2</sub>	62,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,6
K <sub>2</sub> O	8,6
SO <sub>3</sub>	15
otros	5,3
<b>TOTAL</b>	<b>100</b>

### **2.1.5 Molde de pastilla**

El molde empleado durante la elaboración de la pastilla fue fabricado de acero inoxidable, mediante un proceso fundente a 1535 °C. El mismo posee una masa de 200 g aproximadamente y su estructura está compuesta por dos pistones uno superior y el otro se encuentra en la parte inferior, que actúa como base, ambos presentan diámetros iguales a 1.45 cm, y posee 6 tornillos de maquinaria, con cabeza hexagonal recalada y seis arandelas de presión, encargados todos de asegurar las dos placas que conforman el molde. Este soporta 2000 MPa sin que en él ocurran deformaciones.

Se debe de aclarar que dicho molde presenta cierto deterioro, lo que pudiera influir en la destrucción de la pastilla verde a la hora de la extracción de la misma del molde.

#### **2.1.6 Prensa**

Como material se tiene una prensa “Specac”, capaz de prensar con una intensidad de 15 toneladas (1471 MPa).

#### **2.1.7 Mufla**

La mufla utilizada es de firma desconocida; esta logra alcanzar los 1000 °C .

#### **2.1.8 Difractómetro de Rayos X**

Para realizar los ensayos de difracción de Rayos X (DRX) se utilizó un difractómetro, modelo EMPYREAN. Estos ensayos fueron realizados fuera de territorio nacional, con la colaboración de otros analistas.

#### **2.1.9 Mortero**

Para llevar a cabo la trituration se tuvo un mortero de cerámica con una mano de cerámica.

#### **2.1.10 Equipo de tamizaje y tamices**

Se realizó el tamizaje de las colas inicialmente por un tamiz modelo CISA con luz de malla de 75  $\mu\text{m}$  (acero inoxidable) para luego, parte de las colas con dicho tamaño de partícula, tamizarlas por un tamiz modelo CISA de 63  $\mu\text{m}$  (acero inoxidable). Se conformó una columna con dichos tamices, y el proceso estuvo apoyado por un equipo de tamizaje de modelo CISA, de fabricación española.

### 2.1.11 Microscopio óptico

Para la realización de un ensayo de microscopía óptica sobre los productos obtenidos se utilizó un microscopio óptico con cámara acoplada.

## 2.2 Metodología para la confección de una pastilla

### verde

Al referir el término “pastilla verde” se hace referencia a la pastilla sin tratamiento térmico que se obtiene al prensar cierta masa de la mezcla diseñada. Para la obtención de la pastilla verde se parte de una mezcla conformada por el sistema cuaternario propuesto, ya que es un diseño adecuado (en teoría) para llevar a cabo una síntesis de un material cerámico compuesto. Este sistema está basado en una técnica pulvimetalúrgica, donde se espera que el mismo se desarrolle mediante reacciones pirometalúrgicas autosostenidas.

*Colas (CARON- “Ernesto Che Guevara”) + (Pirolusita + catalizador  
envenenado) + Aluminio*

La mezcla entre estos materiales se realiza siguiendo una serie de cálculos estequiométricos y termodinámicos basados en las composiciones químicas de los diferentes materiales y en las reacciones aluminotérmicas esperadas; se determina así cuáles de estas reacciones son espontáneas, tanto como la energía aportada por dichas reacciones para lograr la autosostenibilidad del proceso. Esto se percibe mediante la realización del balance de masas y el estudio termodinámico, los cuales devuelven información de relevancia para la

aplicación de la SHS. Asegurando que el diseño de mezcla que se obtiene cumple la característica de autosostenibilidad, se pueden realizar las pastillas verdes para ser tratadas.

### **2.2.1 Balance de masas**

El diseño de mezcla debe partir de un balance de masas, ya que mediante proporciones se obtiene la posible composición de la mezcla. Este se debe realizar teniendo en cuenta la composición de los materiales. El basamento de un balance de masas está en que la masa total de reaccionantes debe ser igual a la masa total de productos que se obtienen. Mediante la Ley de Proust se puede determinar la masa de aluminio necesaria para que ocurra determinada reacción aluminotérmica, así como la masa de productos obtenidos ya sea de metales, de óxido de aluminio (III), o de posibles espinelas o silicatos generados.

Luego de realizarse el balance de masas y fijar proporciones de acuerdo a la composición de los materiales se obtiene un diseño de mezcla inicial, el cual se debe comprobar su factibilidad teórica calculando si el sistema propuesto y las proporciones fijadas realizan un aporte energético suficiente para alcanzar la temperatura de combustión adiabática del proceso y lograr el carácter pirometalúrgico autosostenido del diseño (Quintana Puchol, 2017a). El balance de masas es una antesala de la composición del producto que se obtiene.

### **2.2.2 Estudio termodinámico**

Conociendo las principales reacciones que aportan energía al sistema, se puede realizar un estudio termodinámico a la mezcla para comprobar si esta logra,

mediante dicha energía, alcanzar la temperatura de combustión adiabática. Dicho valor de temperatura teóricamente debe ser cercano a la temperatura de fusión del aluminio, debido a que las SHS inician mediante reacciones aluminotérmicas. Energéticamente, entonces se debe vencer la barrera termodinámica establecida para las reacciones aluminotérmicas, alcanzándose así la autosostenibilidad.

Partiendo de los valores de  $\Delta H^{\circ}_R$  obtenidos para las reacciones espontáneas, si estos son multiplicados respectivamente por la cantidad de sustancia reaccionante del óxido metálico que reacciona con el aluminio, entonces obtendremos valores de energía aportada por la reacción (Quintana Puchol, 2017a).

$$\Delta H^{\circ}_{aportado} = n(M_xO_y) \cdot \Delta H^{\circ}_R$$

La relación entre estos valores y la masa total de la mezcla en kilogramos predice la autosostenibilidad del proceso (Quintana Puchol, 2017a). Si dicha relación cumple que:

$$\frac{\Sigma \Delta H^{\circ}_{aportado} [kcal]}{m(mezcla) [kg]} \geq -625 \text{ kcal/kg}$$

entonces el proceso se caracteriza como autosostenido, lográndose vencer la barrera energética relacionada. Para el cálculo de las cantidades de sustancias de los diferentes óxidos se hace necesario fijar masas determinadas para los materiales, lo cual se logra a partir de un balance de masas.

### 2.2.3 Procedimiento para la confección de una pastilla verde

1. Si los reactivos a utilizar no están en forma de polvo, se requerirá triturar los mismos.
2. Llevar a cabo el tamizaje por un tamiz de 100  $\mu\text{m}$  de los reactivos (excepto las colas) para obtenerlos en forma de polvos finamente divididos.
3. Tamizar colas inicialmente por un tamiz con una luz de malla de 75  $\mu\text{m}$ ; parte de las colas ya tamizadas se deben de tamizar una segunda vez por un tamiz de 63  $\mu\text{m}$ .
4. Pesar las masas de los materiales a utilizar según dicte el diseño de mezcla realizado a partir del balance de masas.
5. Realizar el mezclado de dos mezclas diferentes, utilizando en una las colas de tamaño de partícula de 75  $\mu\text{m}$  y en la otra, las colas de tamaño de partícula de 63  $\mu\text{m}$ . Llevar a cabo el mezclado de los materiales en un mortero el tiempo que sea necesario hasta que se observe que el aluminio embarró a los demás reactivos (mezcla homogénea).
6. Pesar la masa de mezcla preparada a la que se le aplicará la presión.
7. Colocar la masa de mezcla pesada en el molde de acero cuidando de que los polvos de la mezcla no embarren las paredes del molde.
8. Utilizando la prensa, realizar el prensado de la mezcla contenida en el molde a 15 t (1471MPa) durante aproximadamente 5 minutos para obtener la pastilla verde.
9. Retirar con mucho cuidado la pastilla verde del molde una vez finalizado el prensado de la misma.

10. Comprobar si la pastilla verde posee una consistencia adecuada luego del prensado.

11. Si la pastilla verde no logro un buen prensado, se debe triturar y realizar nuevamente el prensado haciendo incidir una mayor presión.

#### **2.2.4 Aclaraciones prácticas**

Es importante conocer ciertos aspectos prácticos acerca del procedimiento en el laboratorio para llevar a cabo la conformación de una pastilla verde ya que no se debe trabajar sin saber el fin detrás del procedimiento.

La pulverización y tamizaje de los materiales a utilizar se realiza para obtener a los mismos en forma de polvos finamente divididos. De esta manera se logra una mayor área de contacto entre los diferentes materiales, distribuyéndose de mejor manera el aluminio sobre los demás materiales y garantizando reacciones aluminotérmicas más óptimas.

El hecho de prensar durante un período de 5 min garantiza que gran parte del oxígeno presente entre los granos de los materiales se elimine de la mezcla de forma tal que no intervenga en las reacciones.

A la hora de liberar la presión dada en la prensa, se debe realiza de forma pausada ya que un cambio de presión brusco puede fracturar la pastilla.

Existe la posibilidad de que, si la mezcla embarra las paredes del molde, al aplicarse presión el pistón quede soldado a las paredes del molde. Esto se debe mayormente a la propiedad del aluminio de ser plástico y deformarse fácilmente,

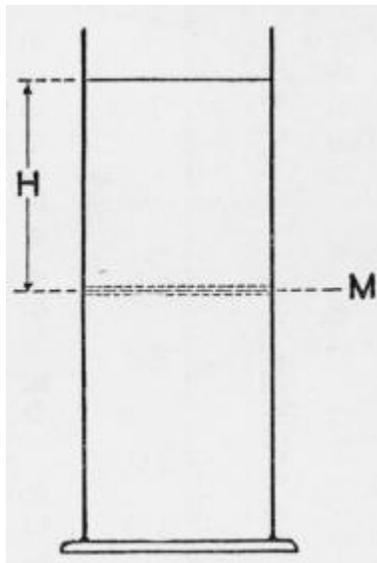
lo que logra el efecto descrito. De ser posible esto se debe evitar, ya que se obstruye el trabajo y podría contribuir a la destrucción de la pastilla.

A la hora de retirar la pastilla verde del molde se debe hacer con mucho cuidado, ya que esta puede encontrarse adherida a las paredes del molde ya sea por efecto de la presión aplicada o por defectos del molde.

### **2.3 Método de la pipeta**

Se debe conocer como antesala que, a menores tamaños de partículas, mayor es la superficie de contacto entre granos. Esto trae consigo que exista una mayor interacción entre partículas y ocurran reacciones con mayores grados de conversión, aumento en la velocidad de las reacciones, cambios en la composición de los productos o diferencias en las proporciones de las fases presentes en los productos (Quintana Puchol, 2017a). Para el estudio de la influencia de la variación del tamaño de partículas de las colas sobre el producto final, se tamizaron las colas a diferentes tamaños de partículas, conformándose dos mezclas difiriendo en este sentido una de otra. Se estudió el desarrollo de las distribuciones de clases granulométricas para ambos tamaños de partículas de colas mediante el método de la pipeta. Este método se utiliza para determinar las clases de los tamaños de partículas existentes de un material sólido finamente dividido, conociéndose así la distribución de granos más influyente en el proceso. El principio de este método se rige por la ecuación Stokes y es el siguiente: si partículas sólidas suspendidas en un líquido pueden sedimentar libremente, entonces, de acuerdo con la ecuación de Stokes, después de un intervalo de

tiempo seleccionado ( $t$ ), todas las partículas mayores que un diámetro ( $d$ ) se encontrarán por debajo del nivel designado como  $M$ . En  $M$  no existirán en ese instante partículas de gran tamaño cuya velocidad de caída exceda la relación profundidad de asentamiento-tiempo de asentamiento ( $H/t$ ), pero sí contendrá todas las partículas que presentan menor velocidad de caída en la misma concentración que en la suspensión original. Utilizando una pipeta, cuya punta es sumergida hasta el nivel  $M$ , se obtiene una muestra de la suspensión en ese punto, que contendrá solo partículas menores que el diámetro  $d$  (E. Jackson, 1935) (para mejor comprensión, ver **Figura 1**).



**Figura 1:** Diagrama para la explicación del principio del método de la pipeta (E. Jackson, 1935).

De esta forma, se pueden realizar varias extracciones en diferentes momentos de  $t$ , obteniéndose varias fracciones granulométricas (E. Jackson, 1935).

De manera general, para el desarrollo práctico de este método se seleccionó una profundidad de asentamiento fija, la cual representa la altura a la que debemos colocar la pipeta para realizar las diferentes extracciones. Esto nos devuelve, para cada fracción granulométrica seleccionada para el estudio, el tiempo de sedimentación a esa altura. Las fracciones granulométricas que se analizaron mediante las extracciones para las colas de tamaño de partícula de 75  $\mu\text{m}$  son:

1.  $>75 \mu\text{m}$  (valor teórico)
2.  $<75 \mu\text{m}$
3.  $<50 \mu\text{m}$
4.  $<40 \mu\text{m}$
5.  $<20 \mu\text{m}$
6.  $<10 \mu\text{m}$
7.  $<5 \mu\text{m}$

Se debe tener en cuenta la posibilidad de que existan partículas de mayor tamaño que el logrado al tamizar las colas en ambos casos debido a que la separación mediante el tamizado es a través de una malla que no distingue formas de partículas; cabe la posibilidad de que partículas de mayor diámetro, pero con forma de fibra (por poner un ejemplo) hayan pasado por la malla del tamiz. En el caso de las colas con tamaño de partícula de 63  $\mu\text{m}$  se extrajeron exactamente las mismas fracciones, pero partiendo de  $>63 \mu\text{m}$  y  $<63 \mu\text{m}$ .

Las extracciones se llevaron a cabo en una probeta de 500 mL, usando agua destilada como medio de dispersión y 5 g de cola, en cada caso. La altura a la

que se colocó la pipeta fue 10 cm por debajo del menisco, extrayéndose 10 mL para cada fracción con una pipeta de igual volumen de contención. Siguiendo los tiempos calculados y términos aclarados, se realizaron tres réplicas de este método para ambas colas tamizadas y luego se promediaron los resultados.

### **2.3.1 Conformación de gráficos de distribución de clases granulométricas**

Los resultados obtenidos en las extracciones se graficaron para poder analizar las diferentes fracciones granulométricas obtenidas para cada caso. Como las fracciones mayores contienen a las más pequeñas, se debe de descartar esta contención en los valores obtenidos; para ello se halló la diferencia entre el valor de masa que sucede a la menor fracción granulométrica y ella, así sucesivamente para cada fracción. Estos valores conviene llevarlos a por cientos para su posterior análisis. Sabiendo el porcentaje de masa que existe entre una fracción granulométrica y otra, es correcto trabajar con las clases de los tamaños de partículas, para establecer dichos rangos. Entonces, se grafican las clases de tamaños de partículas respecto a los porcentajes de masa que existen en cada clase. Esto devuelve (de forma gráfica) la distribución de clases de tamaño de partículas. De esta manera, se puede llevar a cabo un análisis gráfico del desarrollo de las distribuciones (Quintana Puchol, 2017b).

### **2.3.2 Cálculo de los parámetros estadísticos logarítmicos (Folk y Ward)**

Estadísticamente, las distribuciones previamente conformadas deben ser analizadas para, mediante valores estadísticos, explicar y establecer el desarrollo de ambas distribuciones de tamaños de partículas de las colas y determinar su

influencia en la SHS. Se ha seleccionado llevar a cabo el cálculo de parámetros estadísticos logarítmicos (Folk y Ward), los cuales tienen funcionalidad partiendo del estadígrafo  $\phi$ , el cual está definido por una funcionalidad logarítmica de los diámetros:

$$\varphi = -\log_2(d_{clase})$$

Donde:  $\phi$  (estadígrafo logarítmico),  $d_{clase}$  (diámetro correspondiente a la clase respectiva) (Blott and Pye, 2001); los  $d_{clase}$  se convirtieron en centímetros para el cálculo.

Con los valores de  $\phi$  se puede representar las distribuciones de clases de tamaño de partículas también, sustituyendo los valores de clases. Dicha representación es utilizada para extraer datos en específicos para calcular los parámetros estadísticos, ya que estos están muy relacionados.

Mean	Standard deviation	Skewness	Kurtosis
$M_z = \frac{\phi_{16} + \phi_{50} + \phi_{84}}{3}$	$\sigma_I = \frac{\phi_{84} - \phi_{16}}{4} + \frac{\phi_{95} - \phi_5}{6.6}$	$Sk_I = \frac{\phi_{16} + \phi_{84} - 2\phi_{50}}{2(\phi_{84} - \phi_{16})} + \frac{\phi_5 + \phi_{95} - 2\phi_{50}}{2(\phi_{95} - \phi_5)}$	$K_G = \frac{\phi_{95} - \phi_5}{2.44(\phi_{75} - \phi_{25})}$

**Figura 2:** Medidas gráficas de los parámetros estadísticos logarítmicos (Folk y Ward) [Media gráfica ( $M_z$ ), Desviación estándar ( $\sigma_I$ ), Oblicuidad ( $Sk_I$ ) y Curtosis ( $K_G$ )] (Blott and Pye, 2001).

Para definir los valores gráficos de  $\phi$  relacionados con los parámetros presentados anteriormente, se realiza la determinación mediante las

distribuciones de tamaño de partículas en función del estadígrafo. Los valores de interés para ambos casos de tamizaje se muestran en la tabla siguiente:

**Tabla V:** Valores de  $\phi$  de interés, extraídos gráficamente

$\phi$	75 $\mu\text{m}$	63 $\mu\text{m}$
5	9.7	9.55
16	9.05	8.93
25	8.72	8.58
50	7.78	7.79
75	7.34	7.49
84	7.23	7.42
95	7.12	7.36

La interpretación de los parámetros estadísticos está tabulada. Según los valores que se obtienen de los mismos, será la información que brinda el parámetro.

Sorting ( $\sigma_1$ )		Skewness ( $Sk_1$ )		Kurtosis ( $K_G$ )	
Very well sorted	<0.35	Very fine skewed	+0.3 to +1.0	Very platykurtic	<0.67
Well sorted	0.35–0.50	Fine skewed	+0.1 to +0.3	Platykurtic	0.67–0.90
Moderately well sorted	0.50–0.70	Symmetrical	+0.1 to -0.1	Mesokurtic	0.90–1.11
Moderately sorted	0.70–1.00	Coarse skewed	-0.1 to -0.3	Leptokurtic	1.11–1.50
Poorly sorted	1.00–2.00	Very coarse skewed	-0.3 to -1.0	Very leptokurtic	1.50–3.00
Very poorly sorted	2.00–4.00			Extremely leptokurtic	>3.00
Extremely poorly sorted	>4.00				

**Figura 3:** Interpretación de los parámetros estadísticos logarítmicos (Folk y Ward) según el valor obtenido (Blott and Pye, 2001).

## 2.4 Tratamiento térmico

En función de la iniciación de la SHS se debe de alcanzar en el sistema la temperatura de combustión adiabática de dicho proceso, la cual coincide teóricamente con la barrera termodinámica de las reacciones aluminotérmicas

que inician el proceso, que se encuentra muy cerca de la temperatura de fusión del aluminio. Se debe de aplicar energía suficiente para lograr romper dicha barrera, iniciándose la síntesis y autososteniéndose a partir de este punto. Es por esto que se aplica un tratamiento térmico, pensando principalmente en desencadenar el proceso de síntesis a partir del rompimiento de la barrera termodinámica y alcanzar la autosostenibilidad. Esto trae consigo también la eliminación de humedad y trazas existentes en la mezcla.

Se hizo varias pruebas con diferentes diseños de tratamientos térmicos. Finalmente, se determinó que el tratamiento más óptimo es colocar un ladrillo refractario con una capa de óxido de aluminio dentro de la mufla, disponiendo las pastillas verdes sobre él y aplicar 900 °C durante aproximadamente 2 horas (George Varela, 2018), lo cual asegura que la mezcla alcance altas temperaturas e inicien las reacciones aluminotérmicas. Tratamientos anteriormente aplicados no lograban que existieran reacciones completas obteniéndose productos totalmente diferentes al esperado, de textura arenosa y poco duros (George Varela, 2018). Este tratamiento se debe aplicar a ambas mezclas por igual, tanto a la que contiene colas tamizadas a 75  $\mu\text{m}$  como a la que contiene colas tamizadas a 63  $\mu\text{m}$ .

## **2.5 Metalografía**

Para tener un criterio acerca de las fases generadas por la SHS, así como de la distribución de las mismas, se preparó una probeta metalográfica para cada uno de los productos obtenidos. Estas se arreglan dentro de un cilindro de plástico de

aproximadamente 1 cm de grosor y 1,5 cm de diámetro, utilizando resina epóxica como soporte para las muestras de cada material obtenido, puliéndose luego con varios tamaños de papel de lija (120, 150, 220, 320, 600 y 1200 respectivamente), realizando cada pulido transversal a las líneas marcadas por el pulido anterior, de tal manera que un pulido borrara totalmente las líneas marcadas por el anterior. Dichas probetas fueron dispuestas para la realización de ensayos de microscopía óptica mediante un microscopio.

## **2.6 Difracción de Rayos X**

La Difracción de Rayos X (DRX) es un potente método para determinar composición de fases existentes y estructura que presenta un material dado. Co estos mismos propósitos se aplicó el ensayo de DRX a muestras de las mezclas realizadas y muestras de los productos obtenidos luego del tratamiento térmico. La comparación parcial entre los difractogramas de mezcla y producto correspondientes da un indicio acerca de la ocurrencia total o parcial de las reacciones.

Las muestras a analizar se prepararon previamente mediante una molienda profunda, ya que para montar las probetas que se introducen en el equipo, los polvos deben de ser extremadamente finos (Cullity, 2014).

Para la realización de los ensayos se utilizó un difractómetro modelo EMPYREAN, con un barrido angular del ángulo  $2\theta$  desde  $5,01313028$  deg hasta  $64,99226155$  deg, a una longitud de onda fijada para k-Alpha (cobre, Cu), con un valor de  $1,5405980$  Å.

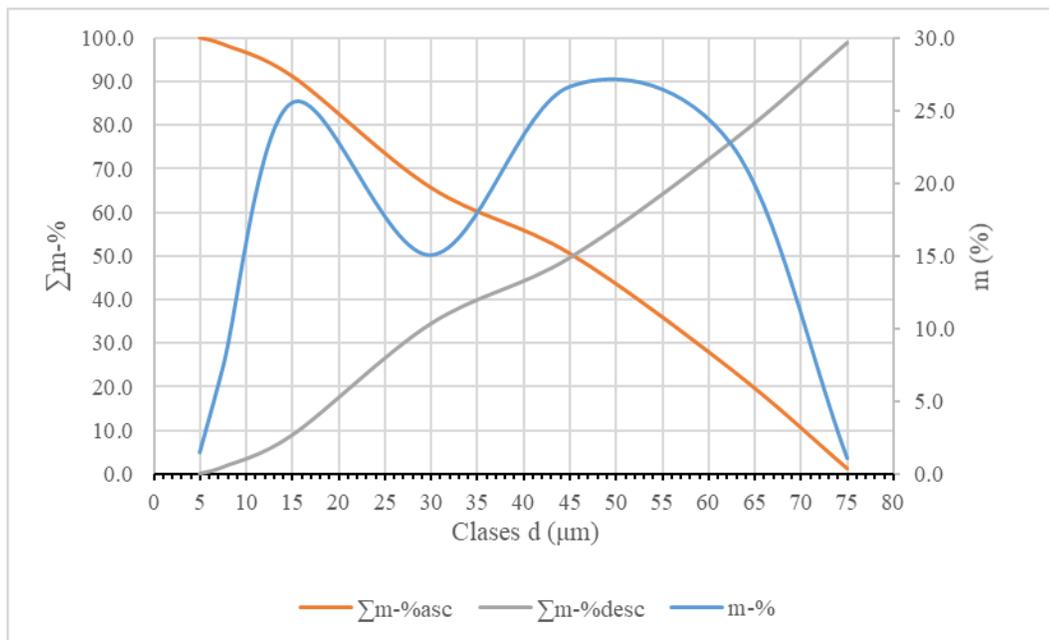
El análisis de los difractogramas obtenidos se realizó mediante el trabajo realizado por un software de tecnología avanzada en Perú, país donde se realizaron los ensayos.

# 3. CAPITULO III: ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

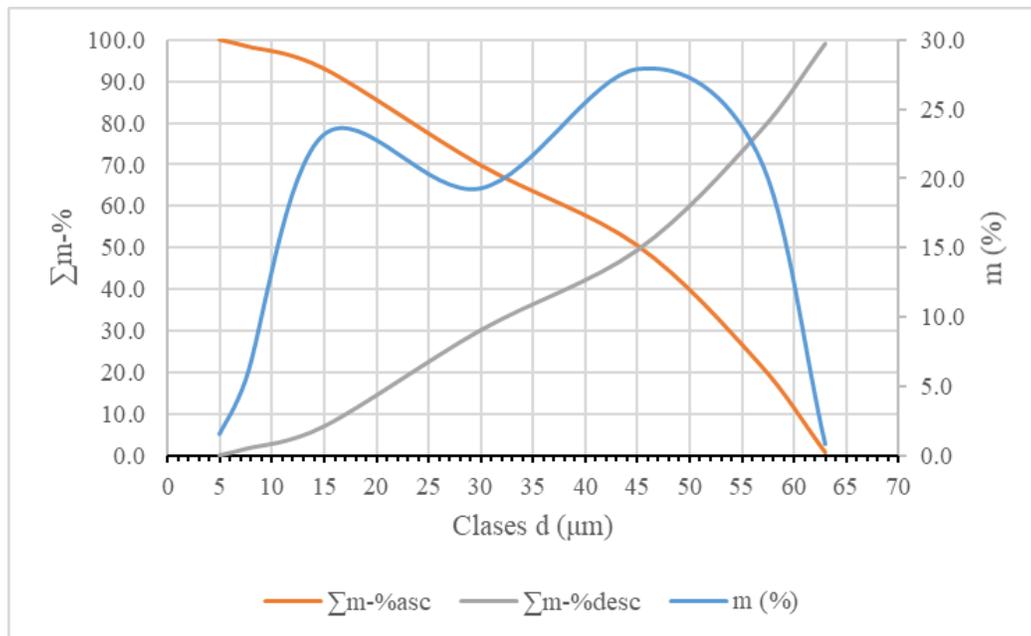
### 3. Análisis de los resultados

#### 3.1 Resultados granulométricos

Luego de realizar las diferentes extracciones mediante el método de la pipeta, se representó gráficamente dicho proceso promediado para el análisis de las fracciones granulométricas, en cada caso, de las colas tamizadas. Gráficamente, el comportamiento es similar para ambos casos (75  $\mu\text{m}$  y 63  $\mu\text{m}$ ).



**Figura 4:** Distribución de clases del tamaño de partícula (promedio) según el método de la pipeta para las colas tamizadas por una luz de malla de 75  $\mu\text{m}$ .



**Figura 5:** *Distribución de clases del tamaño de partícula (promedio) según el método de la pipeta para las colas tamizadas por una luz de malla de 63 μm.*

En ambos casos, se notan dos máximos en las distribuciones gráficas, siendo entonces distribución bimodal. Esto refiere a que las colas en su composición están divididas en dos fases principalmente. Es de esperar a que se trate de compuestos conformados por  $\alpha$ -Fe y  $\beta$ -Fe (óxidos, preferiblemente) debido al alto por ciento del mismo presente en la composición de las colas. Se sugiere también por la diferencia de densidades entre ambos.

Para el análisis de las distribuciones se debe tener en cuenta la mediana, la cual converge en donde el percentil sea de un valor de 50 %; esto indica el equilibrio másico de la distribución, separando la subpoblación de granos finos de la de granos gruesos.

Al presentarse una distribución bimodal, existirán dos modas en cada caso, las cuales representan los tamaños de partículas predominantes en cada fase y los más influyentes. Para el caso de la **Figura 4**, se devuelve como primera moda 15,5  $\mu\text{m}$  y como segunda 49,5  $\mu\text{m}$ , existiendo de esta última mayor porcentaje en masa. No obstante, nótese como en la distribución se dispone de mayor cantidad de valores antes del valor de la mediana, lo cual corresponde a una mayor subpoblación de granos finos.

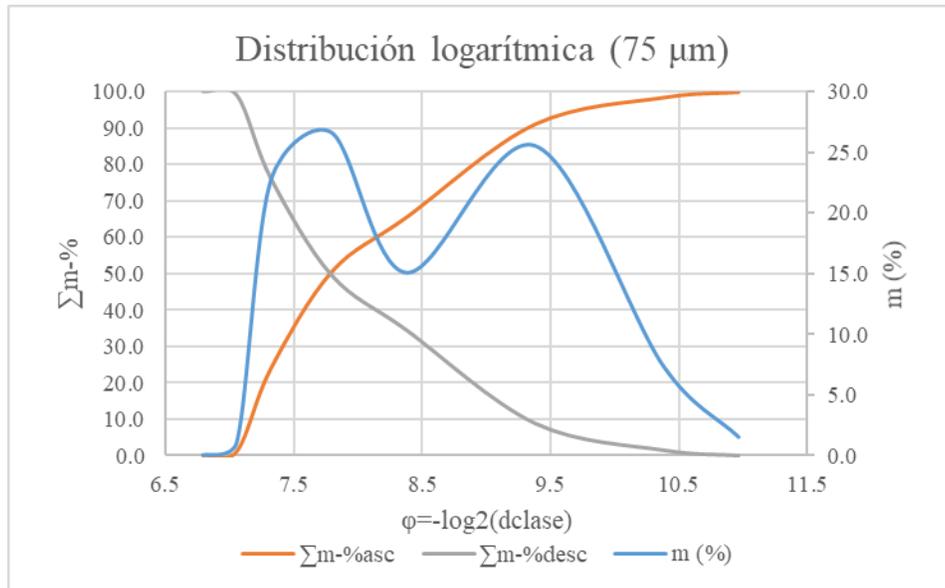
Según la **Figura 5**, la primera moda en la distribución tiene un valor de 16,5  $\mu\text{m}$  mientras que la segunda es de 46  $\mu\text{m}$ , existiendo de esta un mayor porcentaje en masa. Sin embargo, ocurre un comportamiento muy similar que en el caso anterior. Esto se evidencia debido a que se dispone de mayor cantidad de valores antes del valor de la mediana, lo que corresponde a una mayor subpoblación de granos finos. Es de esperar que las colas tamizadas por una luz de malla de 63  $\mu\text{m}$  presenten una mayor distribución de granos de menor tamaño de partícula.

Tanto en las colas tamizadas por luz de malla de 75  $\mu\text{m}$  como las tamizadas por 63  $\mu\text{m}$ , los granos de pequeño tamaño de partículas prevalecen en las distribuciones granulométricas. Esto debe ser apoyado mediante cálculos estadísticos que validen estos hechos. Para ello se realiza el cálculo de los parámetros estadísticos logarítmicos (Folk y Ward).

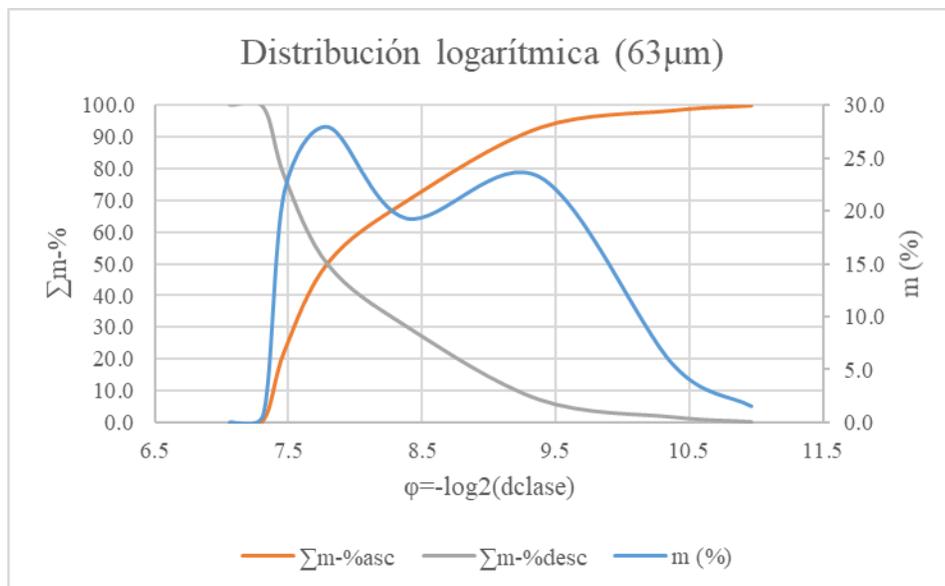
### **3.1.1 Análisis de los parámetros estadísticos logarítmicos (Folk y Ward)**

Partiendo del cálculo del estadígrafo  $\phi$  para cada caso (colas tamizadas a 75  $\mu\text{m}$  y a 63  $\mu\text{m}$ ) se realiza la representación gráfica de la distribución granulométrica,

pero esta vez utilizando los valores de  $\phi$  en vez de los valores de masas extraídas en las diferentes fracciones.



**Figura 6:** Distribución granulométrica (colas 75  $\mu\text{m}$ ) utilizando el estadígrafo  $\phi$  (escala logarítmica).



**Figura 7:** *Distribución granulométrica (colas 63  $\mu\text{m}$ ) utilizando el estadígrafo  $\phi$  (escala logarítmica).*

A simple vista, el desarrollo de ambas distribuciones es similar. Teniendo en cuenta dichos valores de  $\phi$  se calculan los diferentes parámetros estadísticos logarítmicos (Folk y Ward) de las distribuciones representadas para cada muestra de cola.

**Tabla VI:** *Parámetros estadísticos logarítmicos de las distribuciones granulométricas con escala logarítmica para las colas tamizadas por 75  $\mu\text{m}$  y 63  $\mu\text{m}$  respectivamente*

<i>Colas</i>	<b>Estadísticos logarítmicos (Folk y Ward)</b>			
	$M_Z$	$\sigma_I$	$Sk_I$	$K_G$
<b>75 <math>\mu\text{m}</math></b>	8.02	0.56	-0.44	0.77
<b>63 <math>\mu\text{m}</math></b>	8.03	0.61	-0.56	0.82

Los valores de las medias gráficas obtenidas son muy similares. Esto data de que el valor promedio de tamaño de partícula predominante en ambos casos es prácticamente igual. Para el caso de las colas tamizadas por una luz de malla de 75  $\mu\text{m}$ , la media corresponde a un tamaño de partícula con un valor de 38.52  $\mu\text{m}$ , mientras que, en el otro caso, se corresponde con un valor de 37,82  $\mu\text{m}$ , viéndose la insignificante diferencia entre ambos valores. Dichos valores gráficos son muy similares a los valores promedio de tamaño de partícula en función aritmética, los cuales son 36  $\mu\text{m}$  y 35,1  $\mu\text{m}$  respectivamente, lo cual afirma la similitud de ambas distribuciones sin importar el tamaño de partícula.

Se debe tener en cuenta que, al estarse trabajando con una escala logarítmica negativa, el aumento de los valores de  $\phi$  corresponde a menores tamaños de partícula. Sabiendo esto, véase como para valores menores que la mediana gráfica existe en ambos casos menor distribución de la función. Esto dicta que para ambos casos existan mayores porcentajes de granos finos que de gruesos en la distribución granulométrica.

El valor de desviación estándar ( $\sigma_1$ ) en ambos casos describe que los granos en las colas se encuentran moderadamente bien distribuidos. Esto apoya la similitud entre ambas distribuciones.

La oblicuidad en ambos casos se comporta de igual forma: la distribución presenta una oblicuidad muy burda, observándose claramente en los gráficos.

La curtosis presenta un comportamiento también muy similar para ambos casos. El valor de este parámetro determina la existencia de una curtosis platicúrtica, lo que significa que las funciones son menos apuntadas y con colas menos gruesas. Esto se puede apreciar claramente en las representaciones gráficas para los dos casos.

Aunque los datos estadísticos presentados por las distribuciones granulométricas de las colas tamizadas difieren un poco, en su generalidad son muy similares en ambos casos, dictando un desarrollo granulométrico muy similar en ambos casos con variaciones insignificantes. También se valida el hecho de que los granos de menor tamaño de partícula serán en ambos casos los más influyentes en el mecanismo de reacción de la SHS, debido a la mayor y mejor distribución de los

mismos en las colas. Debido a esto, no se debería esperar una influencia marcada del tamaño de partícula en la composición de los productos obtenidos.

### **3.2 Resultados arrojados por el balance de masas y el estudio termodinámico**

A partir del resultado arrojado por los criterios de espontaneidad y teniendo en cuenta la composición de los materiales que conforman el sistema planteado para la realización del diseño de mezcla se realizó el balance de masas, siendo este comprobado varias veces. Dicho balance cumple con lo acordado en el marco teórico. Por consiguientes, es apropiado como una base para la proposición de un diseño de mezcla inicial. El balance fue realizado directamente proporcionado a partir de los pesos en por ciento de los componentes de los materiales.

Este brinda como información que el producto podría presentar en su composición química fases como el corindón ( $\alpha$ -alúmina), espinelas, silicatos y metales en su estado natural o formando minerales o aleaciones.

Luego de determinar la espontaneidad de las posibles reacciones que pueden ocurrir durante la SHS, se obtuvieron los valores de  $\Delta H^0_R$  de las mismas. Es un hecho que los materiales que se usan están formados en su gran mayoría por minerales como silicatos y espinelas, por lo que realmente estos valores no son del todo veraces debido a motivos estructurales. Es muy factible seleccionar valores estratégicos para realizar los cálculos anteriores. Para hacer esta selección de valores debemos tener en cuenta que el material que aporta mayor

cantidad de energía al proceso (34,71 %) es la pirolusita y el material que se encuentra en mayor cantidad en el sistema es la cola, representando un 44,85 % de la mezcla. Si se suma la energía aportada por el óxido de manganeso (IV) contenido en la pirolusita [-8,92 kcal] y la aportada por el óxido de hierro (III) contenido en las colas [-7,49 kcal], se obtiene una energía total aportada con un valor de -16,41 kcal; este dato obtenido se divide entre la masa total de la mezcla empírica propuesta en kg (0,0222970 kg) y se obtiene un valor de aproximadamente -735,98 kcal/kg . Este valor energético estratégico sigue siendo suficiente para romper la barrera energética del proceso, por lo que se puede asociar al proceso la característica de ser pirometalúrgico autosostenido.

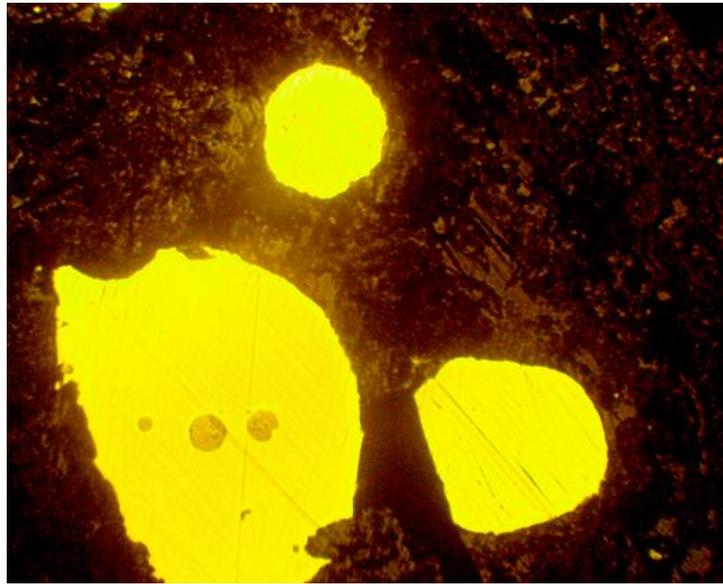
### **3.3 Observaciones preliminares del producto obtenido**

Luego de la aplicación del tratamiento térmico a ambas mezclas preparadas, se obtuvieron productos que, a simple vista, parecen ser iguales: ambos presentan color gris oscuro, sensación rocosa al tacto y porosidad. Solo en el caso del producto a partir de colas de 63  $\mu\text{m}$  difiere del otro en que es un poco menos poroso a la vista. Hubo interacción con el ladrillo durante el proceso, ya que, al finalizar la síntesis, las pastillas tratadas estaban adheridas a dicho soporte, con parte del mismo unido al producto al ser retirado. Al fracturar dichas piezas, se observa la existencia de cavidades. Esto es debido a fenómenos de origen mecánico, que no brindaron una homogeneidad suficiente en la mezcla y a la coalescencia de los poros.

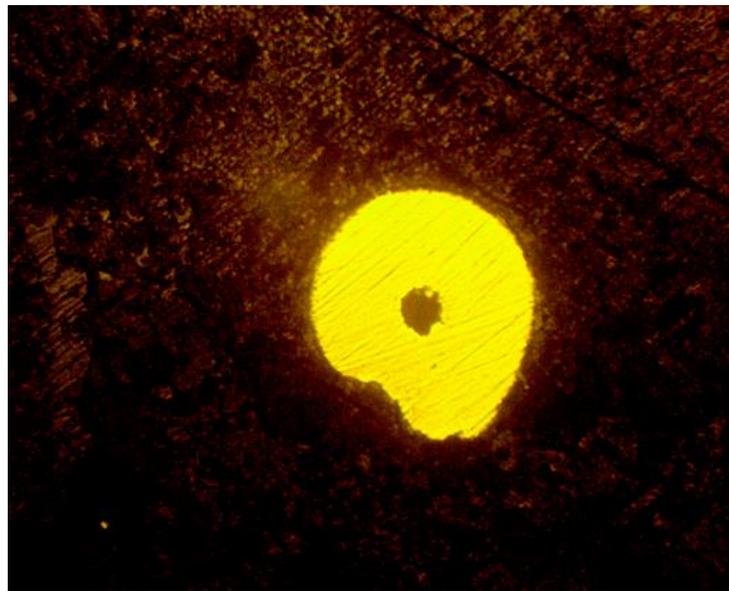
Al acercar un magneto al material obtenido, este se adhirió al instante. Esto expresa el marcado magnetismo del producto final, el cual debe ser provocado por la fase metálica presente en los productos, la cual parece ser compuesta por una aleación multicomponente, predominando el  $\alpha$ -hierro ( $\alpha$ -Fe), el cual debe ser principal responsable del carácter magnético de los productos. El producto obtenido raya el vidrio, hierro y ágata, sin presentar desgaste. Esto es señal que presenta una dureza elevada, la cual es probable que se deba a la presencia de  $\alpha$ -alúmina (corindón) y de las diversas espinelas que conforman la fase cerámica de los productos. Dichos componentes presentan altos valores de dureza (en la escala de Mohs: corindón presenta 9, espinelas presentan 8), por lo que los productos finalmente obtenidos deben presentar una dureza intermedia entre estos valores.

### **3.4 Resultados metalográficos**

Obsérvese las imágenes a continuación tomadas por un microscopio óptico para las probetas metalográficas preparadas:



**Figura 8:** Foto tomada por un microscopio óptico ( $\times 100$ ) a una muestra del material obtenido utilizando colas tamizadas por una luz de malla de  $75\ \mu\text{m}$ .



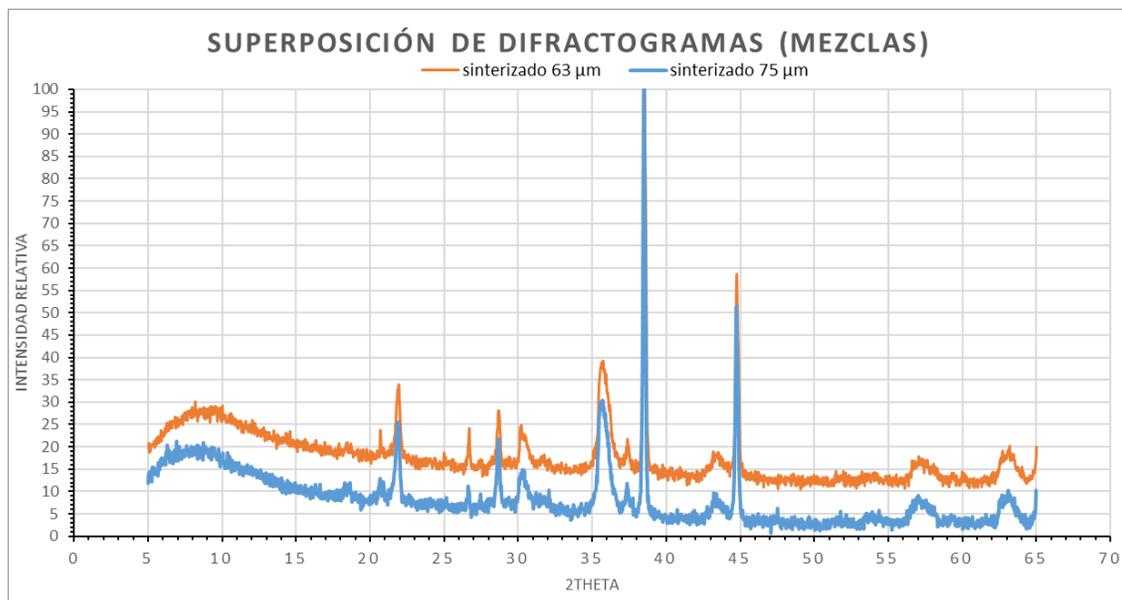
**Figura 9:** Foto tomada por un microscopio óptico ( $\times 100$ ) a una muestra del material obtenido utilizando colas tamizadas por una luz de malla de  $63\ \mu\text{m}$ .

En ambas imágenes véase que la fase metálica (color amarillo) tiende a disponerse en cúmulos grandes, en vez de distribuirse en mayor medida en el volumen. Esto es síntoma de una homogeneidad relativamente baja de las fases.

Como los cúmulos de fase metálica observados en ambos casos presentan en su interior pocas porciones de fase cerámica, indica que las temperaturas logradas en las reacciones fueron muy altas, siendo la velocidad de enfriamiento relativamente lenta, dando tiempo a que ocurriera una separación física según la diferencia de densidades correspondientes de las fases cerámica y metálica. Este es el hecho de que existan pocas inclusiones no metálicas dentro de la fase metálica.

### **3.5 Análisis de los difractogramas de las DRX realizadas**

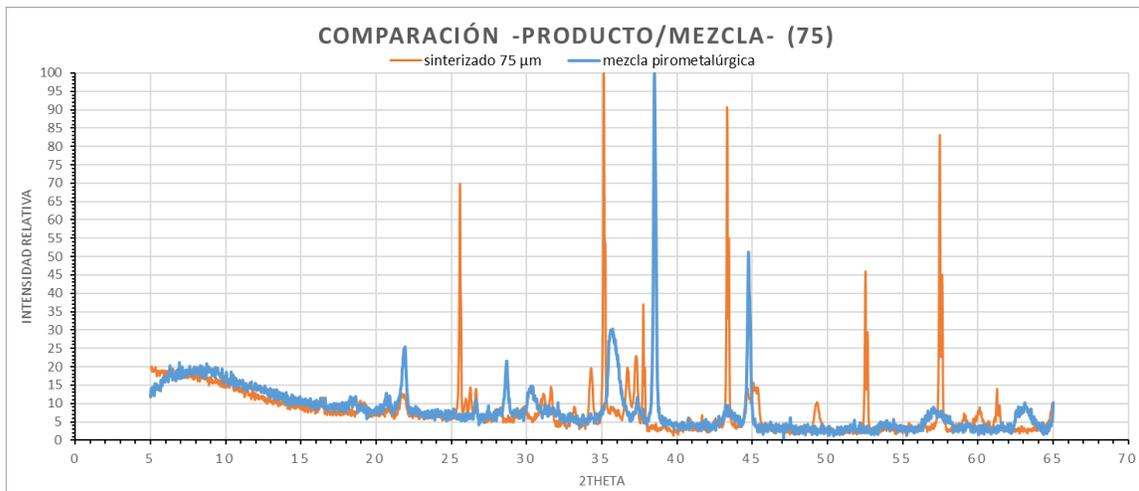
Se aplicaron ensayos de DRX a ambas mezclas pirometalúrgicas elaboradas y ambos productos obtenidos respectivamente. Inicialmente, si se analizan los difractogramas obtenidos para las mezclas, se nota una superposición entre los picos de ambos difractogramas, con mínimas variaciones debido a la discriminación gráfica.



**Figura 10:** *Superposición entre los difractogramas obtenidos para ambas mezclas realizadas (con colas tamizadas por 75 μm y 63 μm respectivamente).*

Esto quiere decir que no existen diferencias en la composición química de las diferentes mezclas pirometalúrgicas confeccionadas. La diferencia existente del tamaño de partícula de las colas entre ambas mezclas no jugó factor alguno en la composición de las mismas. El pico más intenso corresponde al aluminio (Al), fase de las mezclas representativa de un 23,8 % del total de componentes (George Varela, 2017).

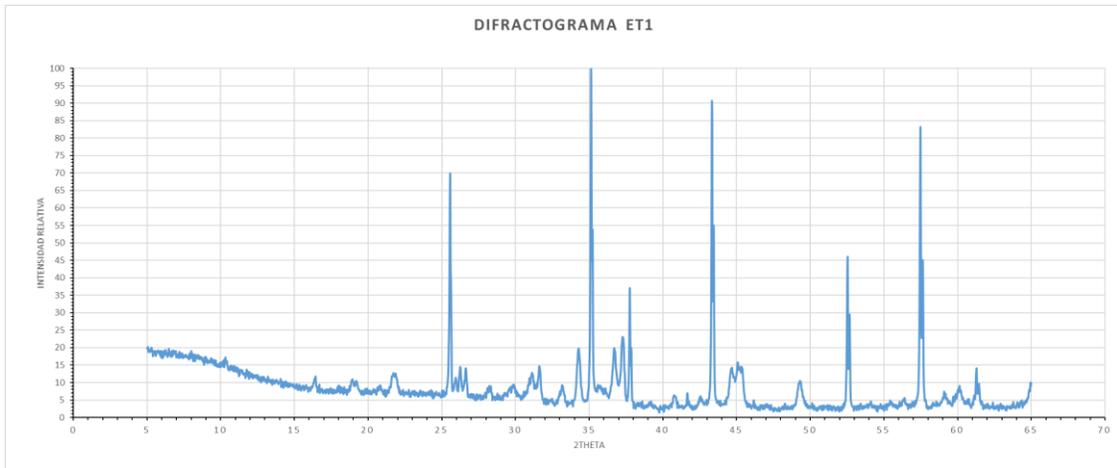
Analizando los difractogramas conseguidos para los diferentes productos obtenidos se nota que, en comparación con los difractogramas de las mezclas sin tratar, desaparece el pico intenso correspondiente al aluminio para dar lugar a otros y más diversos nuevos picos.



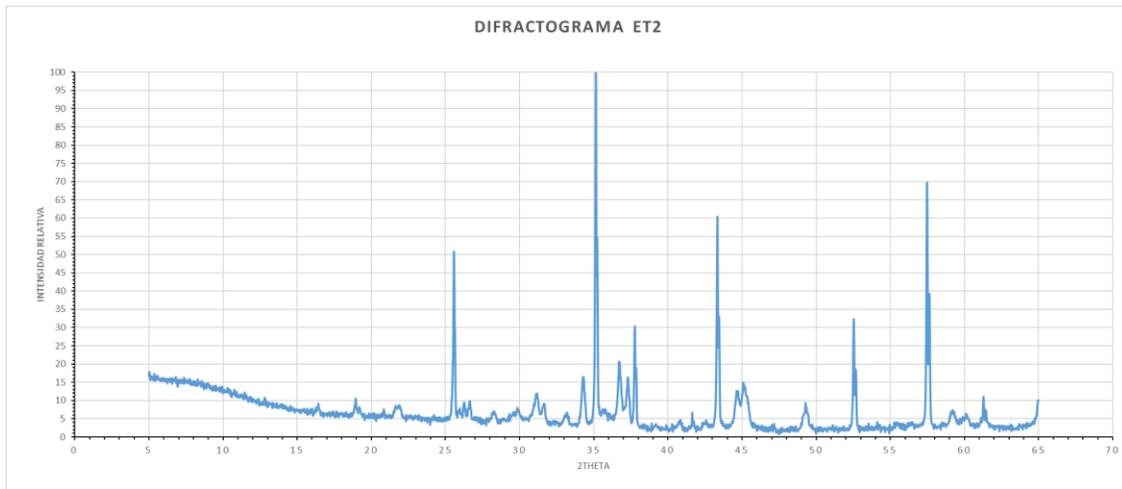
**Figura 11:** Comparación entre los difractogramas obtenidos para la mezcla pirometalúrgica (confeccionada con colas tamizadas por 75 μm) y su producto respectivo.

Esto es señal de que el aluminio presente en la mezcla reaccionó totalmente, dando lugar a nuevas fases. Se trata entonces de reacciones aluminotérmicas completas en el proceso de SHS. Este comportamiento es común también para el caso de la mezcla pirometalúrgica compuesta por colas tamizadas por 63 μm y su respectivo producto.

A continuación, se muestran los difractogramas (por separado) de los productos obtenidos respectivamente en cada caso.



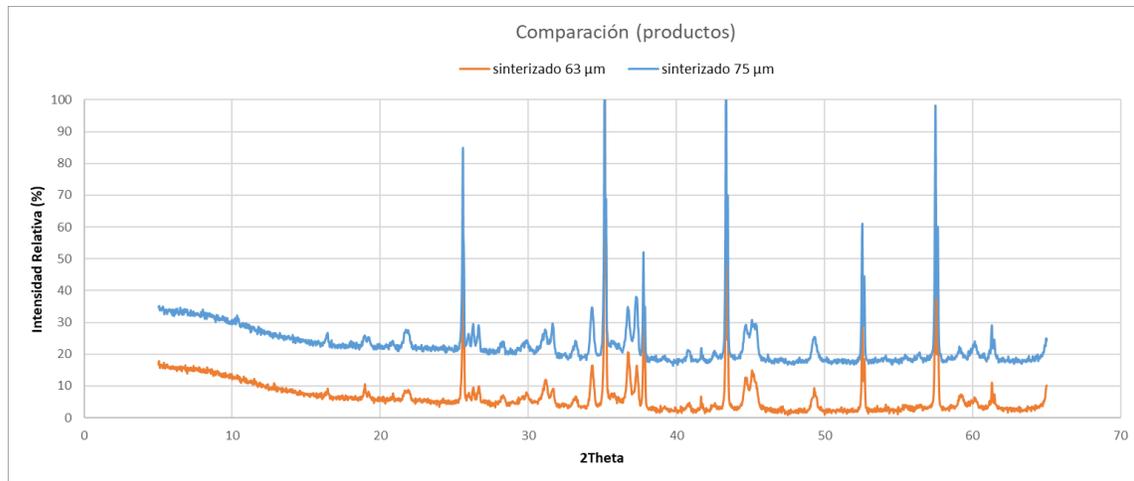
**Figura 12:** *Diffractograma correspondiente al producto obtenido a partir de la mezcla pirometalúrgica confeccionada con colas tamizadas por 75  $\mu\text{m}$ .*



**Figura 13:** *Diffractograma correspondiente al producto obtenido a partir de la mezcla pirometalúrgica confeccionada con colas tamizadas por 63  $\mu\text{m}$ .*

Véase que existen diversos picos (en ambos casos) con altos valores de intensidad relativa y distancia interplanar muy pequeñas; esto es debido a que en los productos obtenidos existe alto grado de cristalinidad para la fase cerámica.

Comparando ambos difractogramas, a simple vista se nota que existen pocas diferencias entre ambos. Se ve como los picos son muy similares, así como la coincidencia de los mismos en ambos gráficos. Si se superponen dichos difractogramas se logra un mejor criterio ante dicha comparación.



**Figura 14:** Comparación de difractogramas correspondientes a los productos obtenidos.

De esta forma se nota que las posiciones de los picos en cada difractograma coinciden de manera exacta. Solo existe como diferencia que las intensidades relativas de los mismos difieren en sus valores. Estos hechos describen que no existe orientación preferencial de los cristales, lo cual se puede deber a la baja simetría de los mismos. Esto quiere decir que las fases para ambos productos son iguales, pero las diferencias de intensidades relativas que existen entre los picos de los diferentes difractogramas dictan que existen diferentes proporciones de fases entre los productos obtenidos. La diferencia existente entre las mezclas del tamaño de partículas de las colas, aunque no influye en la composición

química de los productos sí lo hace en las proporciones de las fases que se crean de alguna forma.

Gracias a un reconocimiento de los picos utilizando un software instalado en un ordenador en Perú, se han identificado varias fases en los productos, coincidiendo con algunas predicciones hechas en el balance de masas para la confección de las mezclas pirometalúrgicas. Como fase cerámica principal se data al corindón ( $\alpha$ -alúmina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), con siete picos reconocidos en los difractogramas, muy intensos todos y representando un 34,5 % de la composición del producto. Se data de presencia de picos correspondientes a diversas espinelas, siendo estas otra fase muy importante en los materiales obtenidos y representando un 34,1 % de la composición del producto. En el producto se registran diversos tipos de silicatos: mullita (1,9 %), silimanita ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ) (1,1 %) y cristobalita (poliformo del cuarzo,  $\text{SiO}_2$ ) (0,9 %). También se dicta la presencia de cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), representando un 0,3 %. Aunque existan altas probabilidades de que existan, en el caso de las dos últimas fases, al representar bajos porcentajes (menores que 2 %), carecen de una seguridad firme de su presencia. Para una mayor credibilidad acerca de su real existencia, se debe aplicar otros métodos más precisos que afirmen la existencia de dichas fases.

Estos componentes detectados corresponden a la fase cerámica del producto obtenido, representando un total de 72,5 %. La fase metálica aproximadamente debe representar entonces un 27,5 % de la composición del producto. Esta no fue identificada por el ensayo de DRX, lo que puede deberse a varias razones.

Los metales pueden haberse fundido en diversas aleaciones complejas, o encontrarse en la composición de las espinelas que se generaron. Otro caso puede ser que los picos característicos para el hierro que, en teoría, debería de ser el predominante en la fase metálica, se encuentran ocultos tras otros picos más intensos.

En el caso del vanadio, no se identifica ninguna señal de presencia de este debido a su alta solubilidad en hierro, además de que es muy poco. Lo más probable es que se encuentre formando una aleación.

En general, la fase metálica debe encontrarse en el material obtenido en su mayoría como una aleación multicomponente, cuyos componentes hacen que la cristalinidad de la celda del metal tenga alto desorden debido a la cantidad de elementos disueltos en dicha celda. Las aleaciones no son identificadas mediante DRX debido al bajo grado de cristalinidad que presentan.

## CONCLUSIONES

Tras concluido el actual trabajo de tesis, respecto a la investigación se puede concluir que:

- Se desarrolló una SHS óptima, obteniéndose un material compuesto partiendo de la aplicación de dicho proceso al sistema propuesto.
- Se obtuvo un material compuesto de alta dureza (entre 8 y 9 en la escala de Mohs), debido a la presencia de fases de elevados valores de dureza, como lo son el corindón y las espinelas.
- Se logró una buena sinergia, evidenciada en la dureza lograda para el material compuesto obtenido.
- El material cerámico compuesto obtenido es poroso y presenta cavidades en su interior debido a factores mecánicos y coalescencia de los poros generados.
- Los porcentajes de las diferentes fases del material compuesto obtenido tienen estrecha relación con la variación del tamaño de partícula de las colas, aunque no existe influencia en la composición del mismo.
- El material cerámico compuesto presenta como fases al corindón (34,5 %), representante principal de la fase cerámica del material, espinelas (34,1 %), mullita (1,9 %), silimanita (1,1 %), cristobalita (0,9 %) y cuarzo (0,3 %) componiendo la fase cerámica del material en un total de 72,5 %. La fase metálica debe representar un 27,5 % aproximadamente.

## RECOMENDACIONES

- Realizar un estudio sobre el choque térmico ocurrido en la SHS y la influencia de diferentes choques térmicos en el sistema cuaternario propuesto.
- Aplicar otros ensayos (ICP, Fluorescencia de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido) que permitan concluir de mejor forma sobre la caracterización del material compuesto obtenido, principalmente sobre su fase metálica.
- Realizar un estudio sobre la influencia del tamaño de partículas en la SHS, variando de forma equivalente el tamaño de partícula de todos los componentes.

## BIBLIOGRAFÍA

2004. *Pirolusita. Información y datos del mineral* [Online]. Available: asturnatura.com [Accessed].
- ASLKELAND, D. R., FULAY, P. P. & WRIGHT, W. J. 2017. *Ciencia e ingeniería de materiales*, Cengage Learning.
- BLANCO PRIETO, J. E. A. 1982. *Química Inorgánica Tomo II*, Ediciones EMPES.
- BLOTT, S. J. & PYE, K. 2001. Gradistat: A grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments. *Technical Communication*, 12.
- CULLITY, B. D. S., S.R. 2014. *Elements of X-Ray Diffraction*, Always Learning.
- E. JACKSON, C. S., CM (JR.) 1935. Use of the pipette method in the fineness test of molding sand. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 14, 8.
- EISSA, M. M., EL-FAWAKHRY, K. A., MISHREKY, M. L. & EI-FARAMAWY, H. R. 2010. THE ALUMINOTHERMIC PRODUCTION OF EXTRA LOW CARBON FERROCHROMIUM FROM LOW GRADE CHROMITE ORE.
- GARCÍA JACOMINO, J. L., VALDÉS ARENCIBIA, R., RUIZ MENA, L., QUINTANA PUCHOL, R., CRUZ CRESPO, A. & ALVAREZ LUNA, M. 2015. USO DEL PROCESAMIENTO DE IMÁGENES DIGITALES PARA MEDIR LOS PARÁMETROS MORFOMÉTRICOS DE PARTÍCULAS. *Boletín Científico Técnico INIMET*, 1, 14-27.
- GEORGE VARELA, E. 2017. Estrategia de elaboración de una mezcla utilizando colas del proceso CARON de la planta “Ernesto Che Guevara” para la obtención de un material cerámico compuesto. 37.

- GEORGE VARELA, E. 2018. Evaluación de una mezcla pirometalúrgica en la obtención de una cerámica compleja partiendo de colas níquelíferas y catalizador envenenado. UCLV.
- GORDO, E., OLIVA, A., RUIZ-NAVAS, E. M. & TORRALBA, J. M. 2004. Desarrollo de materiales compuestos tipo Cermet de matriz Fe. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 43, 416-419.
- MERZHANOV, A. G. 1995. History and Recent Developments in SHS. *Ceramics International*, 21, 9.
- MERZHANOV, A. G. 2004. The chemistry of self-propagating high-temperature synthesis. *Journal of Materials Chemistry*, 8.
- MERZHANOV, A. G. 2006. Self-propagating high-temperature synthesis: Non-equilibrium processes and equilibrium products. *Advances in Science and Technology*, 45, 10.
- PAMPUCH, R. 1993. The self-propagating high-temperature synthesis of sinterable powders. *Journal de Physique IV*, 3, 10.
- PERDOMO GONZÁLEZ, L., QUINTANA PUCHOL, R., GÓMEZ PÉREZ, C. R. & CRUZ CRESPO, A. 2014. Obtención simultánea de ferromanganeso y materiales abrasivos por reducción aluminotérmica, usando pirolusita sin tostación previa y residuales industriales Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas.
- QUINTANA PUCHOL, R. 2017a. *RE: CIS - Experiencia práctica experimental del grupo de desarrollo de materiales desde 1987*.
- QUINTANA PUCHOL, R. 2017b. Concepciones de cálculo granulométrico sedimentacional a partir de los resultados de un balancin de cuarzo. Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas.

- REMY, H. 1956. *Treatise on Inorganic Chemistry*, Edición Revolucionaria.
- ROJAS PURÓN, A. & TURRO BREFF, A. 2003. Composición mineralógica de las colas del proceso CARON en Moa, Holguín, Cuba. *Minería y Geología*, 28.
- S.A, M. N. Control de Productos Peligrosos *In: S.A, M. N. (ed.)*.
- SÁNCHEZ CASTRO, L. 2016. *Obtención pirometalúrgica de un Cermet a partir del sistema ternario cola - almidón - aluminio.*, Universidad Central Marta Abreu de las Villas.
- VALDIVIA GARCÍA, G., AROSTEGUI, M., ALONSO PÉREZ, J. A., CABRERA, I., HERNÁNDEZ, N. A., HERRERA, V., CRUZ, C., CASANOVA, A., MARTÍNEZ, A., DÍAZ, N. & AGUILA, A. 2013. Actualización del conocimiento mineralógico de menas lateríticas y residuos sólidos de las industrias niquelíferas cubanas. *V CONGRESO CUBANO DE MINERIA (MINERIA 2013) VI Simposio Geología, Exploración y Explotación de las Lateritas Niquelíferas.* La Habana.

# ANEXOS

## Anexo 1: Balance de masas

Reaccionantes					Productos								
Comp.	Colas	Pirolusita	Catalizador	Al nec.	Metales	m (g)	Al2O3	m (g)	Espinelas	m (g)	sust. no reacc	m (g)	
SiO2	1.1810	0.1680	2.5000	5.2970	Si	1.3494	obtenido	10.0085	SiAl2O4	2.3389	CaO	0.0405	
Al2O3	0.3500	0.0462	0.0000		Fe	4.2133	usado	5.1659	FeAl2O4	1.4570	Na2O	0.0141	
Fe2O3	6.6240	0.0453	0.0240		Mg	0.0000	remanente	4.8426	MgAl2O4	2.5485	K2O	0.3512	
MgO	0.7130	0.0090	0.0000		Mn	1.2201			MnAl2O4	0.9448	P2O5	0.0006	
MnO	0.0950	0.0042	0.0000		Ni	0.0275			NiAl2O4	0.0000	S	0.0003	
NiO	0.0350	0.0000	0.0000		Co	0.0063			CoAl2O4	0.0000	Al2O3	0.3962	
CoO	0.0080	0.0000	0.0000		Cr	0.2438			CrAl2O4	0.3415	SO3	0.6	
Cr2O3	0.5090	0.0000	0.0000		V	0.1344			VAl2O4	0.1486	Otros	1.0774	
MnO2	0.0000	2.2842	0.0000										
V2O5	0.0000	0.0000	0.3200										
CaO	0.0000	0.0405	0.0000										
Na2O	0.0000	0.0141	0.0000										
K2O	0.0000	0.0072	0.3440										
P2O5	0.0000	0.0006	0.0000										
S	0.0000	0.0003	0.0000										
SO3	0.0000	0	0.6										
Otros	0.4850	0.3804	0.2120										
<b>TOTAL</b>	<b>10.0000</b>	<b>3.0000</b>	<b>4.0000</b>	<b>5.2970</b>		<b>7.1948</b>		<b>4.8426</b>		<b>7.7793</b>		<b>2.4803</b>	
%	44.8491	13.4547	17.9396	23.7565		32.2679		21.7185		34.8897		11.1239	
<b>TOTAL %</b>				<b>100.0000</b>		<b>100.0000</b>							
			<b>Balance</b>	<b>22.2970</b>		<b>22.2970</b>							

## Anexo 2: Propiedades generales de los materiales

Propiedades comunes de los materiales			
Materiales	Pirolusita	Al	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Color casual	Grisáceo	Plateado	Amarillo/Rojo
Estado	Sólido	Sólido	Sólido
Rareza	Normal	Normal	Poco
Dureza	2 - 2,5 (mohs)Peli		
Tenacidad	Frágil	Blando	
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	5,24	2,7	3,357
Temp. Fusión (K)	-	933,47	963
Temp. Ebullición (K)	-	2792	2023
Conduct. Eléctrica	-	37,7 x 106 S/m	-
Solubilidad (H2O)	Poca	Poca	Ligera

**Peligrosidad del  $V_2O_5$ :** El pentóxido de vanadio ha recibido especial atención debido a la toxicidad de sus partículas de vapor y polvo. La inhalación o ingestión de pentóxido de vanadio pueden ser fatales y OSHA ha establecido un límite máximo de exposición de 0.5 mg de polvo de pentóxido de vanadio por metro cúbico de aire y un límite máximo de exposición de 0.1 mg de vanadio o humos del referido óxido por metro cúbico de aire. El Instituto Nacional de Seguridad y Salud Ocupacional, o NIOSH, recomienda 0,05 mg por metro cúbico de aire como un límite máximo de 15 minutos de exposición al pentóxido de vanadio en polvo o a sus gases.

**Peligrosidad del Aluminio:** La toxicidad aguda del aluminio es rara. La mayoría de los casos de toxicidad del aluminio se observan en personas con insuficiencia renal crónica, en personas expuestas al aluminio en su ámbito laboral y como factor etiológico de la enfermedad del Alzheimer. Algunos estudios señalan efectos adversos en las vías respiratorias con síntomas similares al asma, que abarcan disnea, sibilancias, fibrosis pulmonar y enfermedad pulmonar obstructiva crónica.

**General:** La inhalación excesiva de los polvos de cualquier sustancia puede causar problemas pulmonares respiratorios. Existe un conjunto de enfermedades llamadas neumoconiosis producidas la consecuente deposición de residuos sólidos inorgánicos o (con menos frecuencia) partículas orgánicas en los

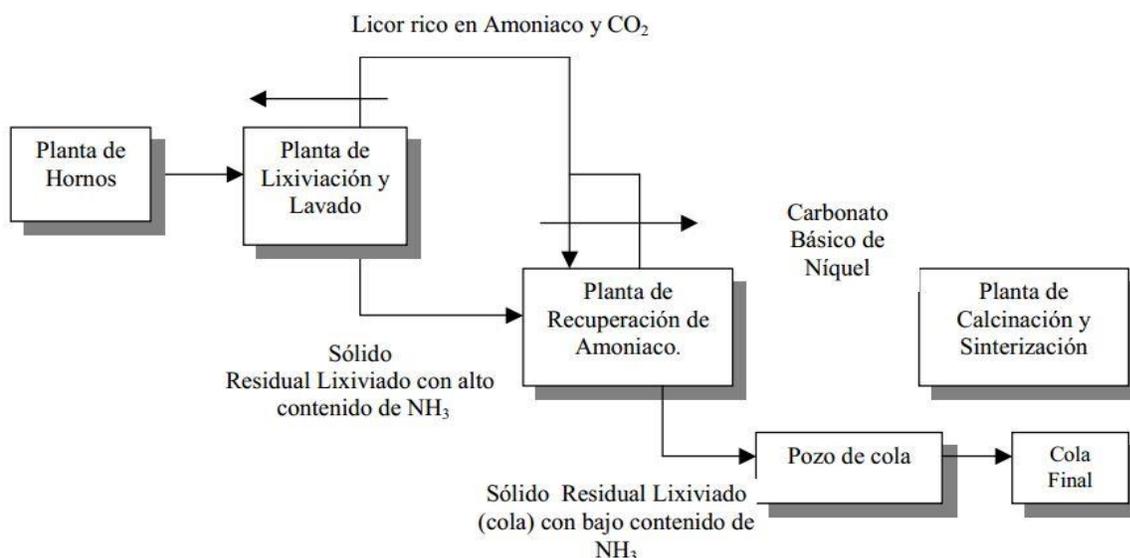
bronquios, los ganglios linfáticos y o el parénquima pulmonar, con o sin disfunción respiratoria asociada.

### Anexo 3: Valoración económica

Coste de electricidad gastada		
		Precios (¢)
Tiempo (García Jacomino et al.)	6	-
Elect. Gastada (kW.h)	9	10
Coste		1

Un kg de aluminio en polvo cuesta 2.15 cuc. Por lo tanto, los 5.2975 g consumidos de aluminio suman un coste de 0.0114 cuc. Los precios de los demás materiales utilizados están asociados a los gastos comprendidos en la excavación para la obtención, en la molienda de los mismos, transporte y en el salario de los trabajadores inmiscuidos en las actividades mencionadas.

### Anexo 4: Representación general del proceso CARON



**Anexo 5: Imágenes de los materiales**



**Imagen 1: Catalizador encenado**



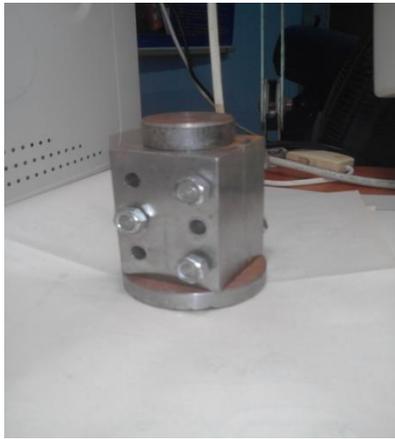
**Imagen 2: Pirolusita (mineral)**



**Imagen 3:** *Aluminio en polvo*



**Imagen 4:** *Colas del proceso CARON de la planta "Ernesto Che Guevara"*



**Imagen 4:** Molde de acero utilizado para la confección de pastillas



**Imagen 5:** Prensa "Specac" utilizada



**Imagen 7:** *Fractura de las pastillas con el primer molde usado*