



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**



**CENTRO INTERDISCIPLINARIO DE INVESTIGACIÓN PARA EL  
DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL - UNIDAD Oaxaca**

Maestría en Ciencias en Conservación y Aprovechamiento de Recursos Naturales  
**Área de Ingeniería**

---

---

**Estabilización de la matriz granular para alojar nemátodos  
entomopatógenos (*Steinernema glaseri*)**

---

---

Tesis

Que para obtener el grado de Maestro en Ciencias en Conservación y  
Aprovechamiento de Recursos Naturales

Presenta:

Laura Virginia Bustamante Espinosa

Directores de tesis:

Dr. Pedro Montes García

Dr. Juan Alejandro Vázquez Feijoo

Enero del 2016



# INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL SECRETARIA DE INVESTIGACION Y POSGRADO

## ACTA DE REVISION DE TESIS

En la Ciudad de Oaxaca de Juárez siendo las 13:00 horas del día 10 del mes de enero del 2016 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación del **Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional, Unidad Oaxaca** (CIIDIR-OAXACA) para examinar la tesis de grado titulada: "Estabilización de la matriz granular para alojar nemátodos entomopatógenos (*Steinernema glaseri*)"

Presentado por la alumna:

**Bustamante**

**Espinosa**

**Laura Virginia**

Apellido paterno

materno

nombre(s)

Con registro: 


|   |   |   |   |   |   |   |
|---|---|---|---|---|---|---|
| B | 1 | 3 | 0 | 6 | 4 | 0 |
|---|---|---|---|---|---|---|

aspirante al grado de: **MAESTRÍA EN CIENCIAS EN CONSERVACIÓN Y APROVECHAMIENTO DE RECURSOS NATURALES**


Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACION DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

### LA COMISIÓN REVISORA

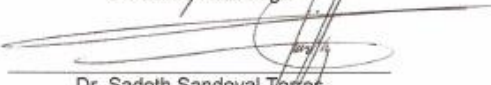
Directores de tesis

  
Dr. Pedro Montes García

  
Dr. Juan Alejandro Vazquez Feijoo

  
Dr. Jaime Ruiz Vega

  
Dra. Araceli Castañeda Ovando

  
Dr. Sadoth Sandoval Torres

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

  
Dr. Salvador Isidro Belmonte Jiménez



CENTRO INTERDISCIPLINARIO  
DE INVESTIGACION PARA EL  
DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL  
C.I.I.D.I.R.  
UNIDAD OAXACA  
I.P.N.



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

**CARTA CESION DE DERECHOS**

En la Ciudad de Oaxaca de Juárez el día 12 del mes de enero del año 2016, el (la) que suscribe **Laura Virginia Bustamante Espinosa**, alumno (a) del Programa de **MAESTRÍA EN CIENCIAS EN CONSERVACIÓN Y APROVECHAMIENTO DE RECURSOS NATURALES** con número de registro B130640, adscrito al Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional, Unidad Oaxaca, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del Dr. Pedro Montes Garcia y Dr. Juan Alejandro Vazquez Feijoo y cede los derechos del trabajo titulado: "Estabilización de la matriz granular para alojar nemátodos entomopatógenos (*Steinernema glaseri*)", al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección **Calle Hornos 1003, Santa Cruz Xoxocotlán, Oaxaca**, e-mail: [posgradoax@ipn.mx](mailto:posgradoax@ipn.mx) ó [ebuses1972@yahoo.com.mx](mailto:ebuses1972@yahoo.com.mx) Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

**Laura Virginia Bustamante Espinosa**



CENTRO INTERDISCIPLINARIO  
DE INVESTIGACION PARA EL  
DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL  
C.I.D.I.R.  
UNIDAD OAXACA  
IPN

## DEDICATORIA

*“Iba a quejarme del largo y cansado día,  
pero recordé que tengo un hogar al cual regresar,  
una familia que abrazar y un corazón lleno de  
fuerzas para salir adelante.”*

A Dios quien supo guiarme, darme fuerzas para seguir adelante y no desmayar en los problemas que se presentaban, enseñándome a encarar las adversidades sin perder nunca la dignidad ni desfallecer en el intento.

A mi madre por darme la vida ser mi ejemplo de superación y perseverancia.

A mi esposo que ha sido el impulso de mi confianza durante el camino recorrido, por su apoyo constante en el cuidado de nuestros hijos y ayuda en los momentos difíciles.

A mis hijos (Edson Vladimir y Jair Alfredo), mi motor incesante que me motiva y alegra cada día, por quienes busco siempre superarme y ser mejor cada día. A quienes espero con hechos transmitirles el camino a seguir a no vencerse y que los obstáculos están para hacernos más fuertes no para hacernos caer.

---

## AGRADECIMIENTOS

*Lo más hermoso que podemos vivir es el misterio. Tal es el sentimiento fundamental que alienta en la fuente de toda verdadera ciencia o arte. Quien no lo conoce, quien es incapaz de admirarse, está de cierto modo muerto; su vista se ha extinguido.*  
[Einstein]

Al CONACYT por brindarme la oportunidad de continuar mi preparación y concluir una etapa más de formación profesional, por el apoyo y todas las oportunidades que de esta tuve.

Al Instituto Politécnico Nacional a través del CIIDIR- Unidad Oaxaca, por el apoyo brindado.

A la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, por las facilidades brindadas durante mi estancia de Investigación, en particular al Dr. Juan Hernández Ávila, al Dr. Martín Reyes Pérez y a la Dra. Araceli Castañeda Ovando.

A mi maestro y director Dr. Pedro Montes García mi eterno agradecimiento por su tiempo, paciencia, esfuerzo y dedicación.

Sus conocimientos, sus orientaciones, su manera de trabajar, su persistencia, y su motivación han sido fundamentales para mi formación.

Gracias por haberme inculcado el sentido de seriedad, responsabilidad y rigor académico sin los cuales no podría tener una formación completa.

Al Dr. Juan Alejandro Vazquez Feijoo, por su apoyo, comprensión y tiempo.

A todos los miembros de mi comité tutorial: Dr. Teodulfo Aquino Bolaños, M en I. José Navarro Antonio, Dr. Jaime Ruiz Vega, Dr. Pedro Montes García, Dr. Juan Alejandro Vazquez Feijoo y Dr. Pastor Teodoro Matadamas Ortiz, que contribuyeron en mi enseñanza y orientación y que han sido base importante en mi formación, conocimientos y experiencias adquiridas.

Al M.C. José Luis Bernabé Montes por su apoyo invaluable en la construcción del prototipo para la elaboración de las MGs.

A la Dra. Delia Soto Castro y al Dr. Miguel Chávez Gutiérrez por sus observaciones.

A mis compañeros (as) y amigos (as) Ana Gabriel, Rosa Isabel, David y Leonardo, gracias por estar presentes en mi travesía, los llevare siempre en mi corazón.

A todas aquellas personas que de una u otra forma estuvieron presentes en mi camino.

---

## NOMENCLATURA

|         |   |
|---------|---|
| IUPAC   | Unión Internacional de Química Pura y Aplicada        |
| MG      | Matriz granular                                       |
| NEP     | Nemátodos entomopatógenos                             |
| CBC     | Ceniza de bagazo de caña                              |
| D       | Diatomita   |
| B       | Bentonita cálcica                                     |
| C       | Cal   |
| DRX     | Difracción de rayos X                                 |
| FTIR    | Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier |
| DRL     | Difracción de Rayos laser                             |
| BET     | Brunauer, Emmett, Teller                              |
| MIP     | Manejo Integrado de plagas                            |
| FAOSTAT | The Statistics Division of FAO                        |
| JI      | Juvenil Infeccioso                                    |
| EPA     | Agencia de Protección del Medio ambiente              |
| CAH     | Aluminato hidratado de calcio                         |
| CSH     | Silicato hidratado de calcio                          |



## LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1 Fuerzas de Van der Waals

Tabla 2.2 Clasificación de las puzolanas según la norma ASTM C 618

Tabla 2.3 Propiedades fisicoquímicas de las puzolanas de acuerdo a la ASTM-C-618

Tabla 2.4 Características de granuladores industriales

Tabla 2.5 Variables a tener en cuenta en la elección del método de granulación

Tabla 3.1 Diseño experimental de la estabilización de la matriz granular

Tabla 3.2 Datos técnicos de Celite<sup>®</sup> 209

Tabla 3.3 Especificaciones técnicas del equipo LS13320

Tabla 4.1 Resultados de las composiciones químicas de D, B, C y CBC

Tabla 4.2 Especies mineralógicas de la D, B, C, CBC

Tabla 4.3 Ubicación de los picos característicos de FTIR de los materiales utilizados

Tabla 4.4 Resumen de los resultados de la prueba de DRL

Tabla 4.5 Tamaño de las partículas por % Volumen ( $\mu\text{m}$ )

Tabla 4.6 Características de los materiales analizados por el Método de BET

Tabla 4.7 Trabajo necesario para deformar las MGs de D más aditivos a 7.5mm

Tabla 4.8 Trabajo necesario para deformar las MG de 95B+5D mas CBC a 7.5mm

Tabla 4.9 Resumen de los índices de supervivencia a 21 días de maduración

Tabla 4.10 Resumen de los índices de supervivencia con 30 días de maduración

Tabla 5.1 Concentrado de las tendencias de resistencia a la compresión de D + aditivos

Tabla 5.2 Concentrado de las tendencias de resistencia a la compresión de 95B+5d + CBC



## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 2.1 Esquema del proceso de granulación .....  | 19 |
| Figura 2.4 Fuerzas de adhesión y cohesión con películas de líquido inmóvil entre partículas.....   | 24 |
| Figura 2.5 Fuerzas interfaciales con películas de líquido móvil dentro de los gránulos.....  | 25 |
| Figura 2.6 Distribución del líquido entre las partículas de un gránulo durante su formación y<br>secado .....                                    | 26 |
| Figura 2.7 Mecanismo de hidratación de puzolanas .....   | 41 |
| Figura 2.8 Hidratación en sistemas C <sub>3</sub> A puzolanas .....  | 42 |
| Figura 2.9 Densidad de los gránulos final de la tensión aplicada. . .....  | 44 |
| Figura 2.10 Tipos de granuladores industriales .....   | 45 |
| Figura 2.11 Mecanismos de formación de sólidos compactos por presión. ....   | 47 |
| Figura 2.12 Distintos tamaños de gránulos de urea obtenidos mediante prilling.....   | 47 |
| Fuente: TOYO Engineering Corporation.....  | 47 |
| Figura 2.13 Interacción de factores en un proceso de peletización .....  | 48 |
| Figura 2.14 Diagrama de flujo de un proceso de granulación .....   | 50 |
| Figura 2.15 Ingeniería del proceso operaciones de la producción de gránulos .....  | 51 |
| Figura. 2.16 Rotación sin deslizamiento .....  | 53 |
| Figura 2.17 Representación gráfica del Principio de rodadura .....   | 54 |
| Figura 2.18 Esquema de las fuerzas de cohesión en un sólido y en un sólido con un gas adsorbido<br>.....   | 55 |
| Figura 2.19. Esquema de la adsorción física .....  | 57 |
| Figura 2.20 Representación esquemática de los seis tipos de isotermas de adsorción. ....   | 58 |
| Figura 2.21 Ciclo biológico de los NEP .....   | 59 |
| Figura 2.22 a) Típica fuente de plasma de acoplamiento inductivo b) Optical Emission<br>Spectrometer Marca Perkin Elmer, modelo Optima 8300..... | 64 |
| Figura 2.23 Típico nebulizador para la inyección de la muestra en una fuente de plasma.....  | 65 |

---



|  |     |
|--|-----|
| Figura 2.24 Difracción de rayos X producida por un cristal .....   | 67  |
| Figura 2.25 Tipos de vibraciones.....  | 68  |
| Figura 2.26 Fourier Optical.....   | 69  |
| Figura 2.27 Modelo del esfuerzo .....  | 74  |
| Figura 2.28 Gráfica de fuerza vs desplazamiento .....  | 79  |
| Figura 2.29 Variación en el ángulo de contacto sólido-líquido.....   | 82  |
| Figura 2.30 Fuerzas resultantes .....  | 83  |
| Figura 2.31 Curvas altura-radio de capilar calculadas para el sistema agua-aire.....   | 83  |
| Figura 3.1 Programa experimental .....   | 86  |
| Figura 3.2 Proceso de producción de diatomita .....  | 90  |
| Figura 3.3 Diagrama del proceso de producción de bentonita.....  | 92  |
| Figura 3.4 proceso de producción de la cal .....   | 93  |
| Figura 3.5 Obtención de la ceniza de bagazo de caña .....  | 95  |
| Figura 3.6 Proceso de obtención de los NEP.....  | 96  |
| Figura 3.7 Proceso de digestión de las muestras de D, B, C y CBC .....   | 97  |
| Figura 3.8 Espectrómetro Perkin Elmer Modelo 8300.....   | 97  |
| Figura 3.9 Difractómetro de rayos X.....   | 98  |
| Figura 3.10 Espectrómetro Frontier, Marca Perkin Elmer .....   | 98  |
| Figura 3.11 Difractómetro Beckman Coulter LS13320.....   | 99  |
| Figura 3.12 Equipo para determinación de área superficial: ASAP 2020, marca Micromeritics ....   | 100 |
| Figura 3.13 a) metalizado de las muestras, b) acomodo de las muestras para su análisis y c) Microscopio electrónico de barrido JEOL 6300 ..... | 100 |
| Figura 3.14 a) Texturómetro TA XT2i b) Principio de la prueba de compresión de la matriz (ASTM X 109-05) .....                                 | 102 |
| Figura 3.15 Muestra de diatomita en la prueba de absorción. ....   | 103 |
| Figura 3.16 Larvas de <i>Galleria mellonella</i> infectadas por NEP.....   | 104 |

---

|   |     |
|---|-----|
| Figura 4.1 Difractogramas de la D, B, C y CBC.....  | 109 |
| Figura 4.2 Espectros de FTIR para D, B, C y CBC.....  | 111 |
| Figura 4.3 Distribuciones de tamaños de partículas para D, B, C y CBC .....   | 113 |
| Figura 4.5 Micrografías de los materiales investigados .....  | 116 |
| Figura 4.6 Aspecto de las MG de D y sus diferentes combinaciones con aditivos .....   | 117 |
| Figura 4.7 Gráficas fuerza-desplazamiento de las MGs elaboradas con D y D+aditivos obtenidas a 3 días de maduración .....   | 118 |
| Figura 4.8 Gráficas fuerza-desplazamiento de las MG elaboradas con D y D+aditivos obtenidas a 12 días de maduración .....   | 119 |
| Figura 4.9 Gráficas fuerza-desplazamiento de las MG elaboradas con D y D+aditivos obtenidas a 21 días de maduración .....   | 120 |
| Figura 4.10 Gráficas fuerza-desplazamiento de las MG elaboradas con D y D+aditivos obtenidas a 30 días de maduración .....  | 121 |
| Figura 4.11 Estructura en capas de la MG de D .....   | 121 |
| Figura 4.12 Aspecto de las MG de 95B+5D y las diferentes combinaciones con CBC como aditivo .....                           | 122 |
| Figura 4.13 Gráficas esfuerzo-desplazamiento de las MG elaboradas con B+D y B+D+CBC obtenidas a 3 días de maduración .....  | 123 |
| Figura 4.14 Gráficas esfuerzo-desplazamiento de las MG elaboradas con B+D y B+D+CBC obtenidas a 12 días de maduración ..... | 123 |
| Figura 4.15 Gráficas de esfuerzo-desplazamiento de las MG con B+D y B+D+CBC obtenidas a 21 días de maduración .....         | 124 |
| Figura 4.16 Gráficas esfuerzo-desplazamiento de las MG elaboradas con B+D y B+D+CBC obtenidas a 30 días de maduración ..... | 125 |
| Figura 4.17 Estructura de una capa (blackberry structure) de la MG de B+D .....   | 125 |
| Figura 4.18 Trabajo de deformación para las MGs elaboradas con D y D+aditivos .....   | 127 |
| Figura 4.19 Trabajo de deformación para las MGs elaboradas con material base B+D y B+D+CBC .....                            | 128 |

---

|   |     |
|---|-----|
| Figura 4.20 Absorción capilar de las MG de D y de la combinación de D con aditivos.....                             | 129 |
| Figura 4.21 Absorción capilar de las MGs a tres días de maduración .....  | 130 |
| Figura 4.22 Absorción capilar de las MG a 12 días de maduración .....   | 130 |
| Figura 4.23 Absorción capilar de las matrices granulares a 21 días de maduración .....                              | 131 |
| Figura 4.24 Absorción capilar de las matrices granulares con 30 días de maduración .....                            | 132 |
| Figura 4.25 Absorción capilar de las matrices granulares de B+D y de la combinación de B+D+CBC<br>.....             | 132 |
| Figura 4.26 Absorción capilar de las matrices granulares de B+D con y sin CBC a tres días de<br>maduración .....    | 133 |
| Figura 4.27 Absorción capilar de las matrices granulares de B+D con y sin CBC a 12 días de<br>maduración .....      | 134 |
| Figura 4.28 Absorción capilar de las matrices granulares de B+D con y sin CBC a 21 días de<br>maduración .....      | 135 |
| Figura 4.29 Absorción capilar de las matrices granulares de B+D con y sin CBC a 30 días de<br>maduración .....      | 135 |
| Figura 4.30 Operaciones para la evaluación del porcentaje de supervivencia de los NEP.....                          | 136 |
| Figura 4.31 Resultados de la prueba de supervivencia de NEP en las diferentes mezclas de pellets a<br>21 días ..... | 138 |
| Figura 4.32 Resultados de la prueba de supervivencia de NEP en las diferentes mezclas de pellets a<br>30 días ..... | 140 |
| Figura 5.1 Tendencias de absorción capilar de las MGs de D+aditivos y B+D+ aditivo (CBC) .....                      | 147 |
| Figura A-1 .....  | 164 |
| Figura A-2 (continuación).....  | 165 |
| Figura A-3 (continuación).....  | 166 |
| Figura B-1 .....  | 167 |
| Figura B-2 .....  | 167 |
| Figura B-3 .....  | 168 |

---

|                   |     |
|-------------------|-----|
| Figura B-4 .....  | 168 |
| Figura B-5 .....  | 169 |
| Figura B-6 .....  | 169 |
| Figura B-7 .....  | 170 |
| Figura B-8 .....  | 170 |
| Figura B-9 .....  | 171 |
| Figura B-10 ..... | 171 |
| Figura B-11 ..... | 172 |
| Figura B-12 ..... | 172 |
| Figura B-13 ..... | 173 |
| Figura B-14 ..... | 173 |
| Figura B-15 ..... | 174 |
| Figura B-16 ..... | 174 |
| Figura B-17 ..... | 175 |
| Figura B-18 ..... | 175 |
| Figura B-19 ..... | 176 |
| Figura B-20 ..... | 176 |
| Figura B-21 ..... | 177 |
| Figura B-22 ..... | 177 |
| Figura C-1 .....  | 178 |
| Figura C-2 .....  | 178 |
| Figura C-3 .....  | 179 |
| Figura C-4 .....  | 179 |
| Figura C-5 .....  | 180 |
| Figura C-6 .....  | 180 |
| Figura C-7 .....  | 181 |



Figura C-8 ..... 181

Figura C-9 ..... 182

Figura C-10 ..... 182



## Resumen

Una alternativa para el control de plagas en el cultivo del maíz es el uso de bioplaguicidas formulados con nemátodos entomopatógenos (NEP) encapsulados en matrices granulares (MGs). No obstante, se ha observado que las MGs carecen de resistencia para su manipulación y transporte lo cual ocasiona su deterioro, y en consecuencia, limita su uso. Este estudio analiza el uso de la cal (C) y ceniza del bagazo de caña de azúcar (CBC) como aditivos estabilizantes en MGs a base de tierra diatomita (D) y bentonita (B). Se prepararon diez mezclas las cuales se evaluaron a 3, 12, 21 y 30 días de maduración. Con las mezclas se elaboraron un total de 480 MGs; 240 MGs para la prueba de resistencia a la compresión, 160 MGs para la prueba de absorción y 80 MGs para la determinación del porcentaje de supervivencia. Para la realización de esta última prueba se encapsularon nemátodos entomopatógenos (*Steinernema glaseri*). Los resultados indican que las MGs elaboradas con la combinación de 85%B+5%D+10%CBC poseen la resistencia mecánica adecuada para su manipulación y transporte; además, la velocidad de absorción registrada contribuye a la reactivación de las funciones fisiológicas de los NEPs; y finalmente, el índice de supervivencia obtenido a 21 y 30 días fue el más alto con respecto a las MGs de todas las mezclas ensayadas. Cabe mencionar que el índice de supervivencia en cuestión es mucho mayor que los reportados en la literatura para otros tipos de mezclas y los cuales obtenidos en condiciones controladas.

---

## ABSTRACT

An alternative for pest control in corn production is the use of biopesticides formulated with entomopathogenic nematodes (EN) encapsulated in granular matrices (GMs). However, it has been observed that the GMs lack of resistance to handling and transportation which causes deterioration, and therefore this limits their use. This study analyzes the use of lime (C) and sugarcane bagasse ash (SCBA) as stabilizer additives in granular matrices (GMs) made of diatomite earth (D) and bentonite (B). To do this ten mixtures were prepared and evaluated at 3, 12, 21 and 30 days of age. A total of 480 GMs were produced; 240 GMs for compressive strength testing, 160 GMs for the absorption test and 80 GMs for determining the survival index. In order to carry out the last test EN (*Steinernema glaseri*) were encapsulated. The results indicate that the GMs made with the combination of 85% B+ 5% D + 10% SCBA have adequate mechanical strength for handling and transportation purposes; in addition, their absorption rate registered contribute to the reactivating of the physiological functions of the ENs; and finally, the survival index was the highest obtained when compared to the GMs of all tested mixtures. It is noteworthy that the survival index obtained is much greater than those reported in the literature for other types of mixtures and which were obtained under controlled conditions.

---

## Índice

|   |                                      |
|---|--------------------------------------|
| <b>DEDICATORIA</b> .....                              | 4                                    |
| <b>AGRADECIMIENTOS</b> .....                          | 5                                    |
| <b>NOMENCLATURA</b> .....                             | 6                                    |
| <b>LISTA DE TABLAS</b> .....                          | 7                                    |
| <b>LISTA DE FIGURAS</b> .....                         | 8                                    |
| <b>Resumen</b> .....                                  | 14                                   |
| <b>ABSTRACT</b> .....                                 | 15                                   |
| Índice .....  | 16                                   |
| Capítulo I Planteamiento de la Investigación.....     | 1                                    |
| 1 Introducción .....                                  | 1                                    |
| 1.1 Planteamiento del problema .....                  | 3                                    |
| 1.2 Justificación .....                               | 4                                    |
| 1.2.1 Impacto económico.....                          | 4                                    |
| 1.2.2 Impacto normativo.....                          | 5                                    |
| 1.2.3 Impacto ambiental .....                         | 5                                    |
| 1.2.4 Impacto científico.....                         | 6                                    |
| 1.2.5 Aspecto tecnológico .....                       | 6                                    |
| 1.3 Antecedentes .....                                | 6                                    |
| 1.4 Objetivo General .....                            | 11                                   |
| 1.4.1 Objetivos específicos.....                      | 11                                   |
| 1.5 Hipótesis.....                                    | <b>¡Error! Marcador no definido.</b> |
| Capítulo II Marco Referencial .....                   | 13                                   |
| 2.1 Marco Conceptual.....                             | 13                                   |
| 2.1.1 Anhidrobiosis (tolerancia a la desecación)..... | 13                                   |
| 2.1.2 Ceniza de bagazo de caña (CBC).....             | 13                                   |
| 2.1.3 Estabilización .....                            | 13                                   |
| 2.1.4 Estabilización Física .....                     | 14                                   |
| 2.1.5 Estabilización Química.....                     | 14                                   |
| 2.1.6 Matriz granular.....                            | 14                                   |
| 2.1.7 Nemátodo .....                                  | 15                                   |
| 2.1.8 Nematodo entomopatógenos .....                  | 15                                   |
| 2.1.9 Pellets .....                                   | 16                                   |
| 2.1.10 Puzolanas.....                                 | 16                                   |

---



|   |    |
|---|----|
| 2.1.11 Sólido amorfo .....  | 16 |
| 2.1.12 Suelo .....  | 17 |
| 2.1.13 Resistencia a la compresión. ....  | 18 |
| 2.2 Marco Teórico .....   | 18 |
| 2.2.1 Estabilización química .....  | 19 |
| 2.2.1.1 Fundamentos de la aglomeración .....  | 20 |
| 2.2.1.2 Ventajas de la aglomeración .....   | 21 |
| 2.2.1.3 Mecanismos de enlace .....  | 22 |
| 2.2.1.4 La cal como material estabilizante .....  | 29 |
| 2.2.2 Tipos de puzolanas .....  | 33 |
| 2.2.2.1 Puzolanas naturales .....   | 34 |
| 2.2.2.3 Reacción puzolánica .....   | 36 |
| 2.2.3 Estabilización mecánica .....   | 43 |
| 2.2.3.1 Métodos de aglomeración .....   | 44 |
| 2.2.3.2 Criterios de selección de un método de aglomeración.....  | 48 |
| 2.2.3.3 Ingeniería de Procesos .....  | 49 |
| 2.2.3.4 Producción de pellets por el principio de rodadura.....   | 51 |
| 2.2.4 Porosidad .....   | 54 |
| 2.2.5 Consideraciones biológicas de los nematodos entomopatógenos.....                                  | 59 |
| 2.2.6 Técnicas de caracterización de los materiales .....   | 63 |
| 2.2.6.1 Composición Química por Emisión atómica con fuente plasma acoplado<br>Inductivamente (ICP)..... | 63 |
| 2.2.6.2 Difracción de Rayos X .....   | 65 |
| 2.2.6.3 Espectroscopia en el infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) .....                        | 68 |
| 2.2.6.4 Difracción de Rayos Laser.....  | 69 |
| 2.2.6.5 Determinación de la distribución del tamaño de partículas .....                                 | 70 |
| 2.2.6.6 Método de BET determinación de área superficial.....  | 71 |
| 2.2.6.7 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) .....  | 72 |
| 2.2.7 Teoría de las pruebas de laboratorio para determinar la resistencia mecánica. ....                | 73 |
| 2.2.7.1. Esfuerzo .....   | 73 |
| 2.2.7.2 Resistencia a la compresión axial.....  | 76 |
| 2.2.7.3 Estimación del trabajo necesario para deformar las MGs .....                                    | 78 |
| 2.2.7.4 Absorción por capilaridad .....   | 80 |
| Capítulo III Metodología .....  | 85 |

---

|   |     |
|---|-----|
| 3.1. Programa experimental .....  | 85  |
| 3.2 Descripción de las fases del programa experimental para la estabilización de la matriz granular .....                               | 87  |
| 3.2.1 Fase 1.- Diseño de las matrices granulares .....  | 87  |
| 3.2.2 Fase 2.- Descripción de los materiales y las técnicas para su caracterización .....   | 89  |
| 3.2.3 Fase 3.- Elaboración y caracterización de las matrices granulares .....   | 101 |
| 3.2.4 Fase 4.- Elaboración y evaluación de las matrices granulares con NEP .....  | 103 |
| Capítulo IV Análisis de Resultados .....  | 107 |
| 4.1 Resultados de la caracterización de los materiales .....  | 107 |
| 4.1.1 Resultados de la composición química de los materiales .....  | 107 |
| 4.1.2 Resultados de Difracción de Rayos X .....   | 108 |
| 4.1.3 Resultados de espectroscopía en el infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) .....  | 110 |
| 4.1.4 Resultados de difracción de rayos laser .....   | 113 |
| 4.1.5 Resultados de la determinación de área superficial por el método de BET .....   | 114 |
| 4.1.6 Resultados de Microscopía Electrónica de Barrido .....  | 115 |
| 4.2 Resultados de las pruebas de resistencia .....  | 116 |
| 4.2.1 Resultados de la resistencia a la compresión axial de las MG de Diatomita y de la combinación de Diatomita con aditivos .....     | 116 |
| 4.2.2 Resultados de la resistencia a la compresión axial de las MGs elaboradas con las mezclas de B+D y la combinación de B+D+CBC ..... | 121 |
| 4.2.3 Estimación del trabajo necesario para deformar las MG .....   | 125 |
| 4.2.4 Resultados de absorción capilar de las MG de D y de la combinación de D+aditivos ...  | 129 |
| 4.3. Efecto de las MGs en la supervivencia de nemátodos entomopatógenos <i>Steinernema glaseri</i> .....                                | 136 |
| Capítulo V Discusión de Resultados .....  | 141 |
| Conclusiones .....  | 148 |
| Recomendaciones .....   | 149 |
| Literatura Citada .....   | 150 |
| Anexos .....  | 163 |
| Anexo A Código empleado para el procesamiento de los datos de resistencia a la compresión .....   | 164 |
| Anexo B Gráficas de las replicas por mezcla y edad de maduración .....  | 167 |
| Anexo C Gráficas de las réplicas de la capacidad de absorción capilar de las MGs por mezcla   | 178 |

# Capítulo I Planteamiento de la Investigación

## 1 Introducción

El interés creciente sobre la salud humana, ha conllevado a fuertes restricciones sobre el uso de plaguicidas químicos y se han implementado estrategias más saludables, las cuales se insertan en los sistemas de producción orgánica y sistemas de Manejo Integrado de Plagas (MIP) donde el uso del control biológico con los bioplaguicidas microbianos ofrece una solución viable (Orestes-Eloségui, 2006).

Para el desarrollo de una propuesta viable que satisfaga la idea del MIP se requiere de la conjunción de diferentes áreas de estudio. El diseño de un bioplaguicida involucra algunas disciplinas como son: la Ingeniería de los materiales, la ingeniería química, la mecánica, la biológica y la agronomía. Antiguamente la selección de materiales se hacía mediante ensayos de prueba y error. Se tomaban objetos directamente de la naturaleza y posteriormente se probaba su utilidad. Hoy en día es necesario conocer con antelación las propiedades del material con el objeto de predecir si podrá ser útil o no para la aplicación deseada.

El conocimiento de las características de los materiales que se emplean en la producción del bioplaguicida así como el método empleado para su producción atiende a diversos requisitos generales de diseño. Las consideraciones técnicas de producción establecen la producción de un bioplaguicida por granulación para el cual la mezcla de polvos y materiales granulares es de importancia central para la calidad y el rendimiento del producto final (Bridgwatre, 2012). Sin embargo, el proceso de aglomeración es difícil y se vuelve más complejo al encapsular en dicho gránulo entes biológicos.

Los nemátodos entomopatógenos (NEP), (*Rhabditida: Steinernematidae* y *Heterorhabditidae*) son excelentes agentes de control biológico de muchas plagas insectiles (Grewal, 1999). Tienen una asociación mutualista con una bacteria de la familia *Enterobacteriaceae*. Los NEP del género *Steinernema* están asociados con *Xenorhabdus*, y los de *Heterorhabditis* con *Photorhabdus* (Boemare, 1993). Los juveniles infectivos (JI) localizan al insecto hospedante (Bedding, 1975) y lo invaden, a través de las aberturas naturales (espiráculos, boca, ano), y en algunos casos, directamente, por la cutícula de determinados insectos (Beeding, 1982, Peters, 1994). Una vez dentro del insecto los

nemátodos liberan la bacteria que portan en el intestino hacia el hemocele del insecto. Las células bacterianas proliferan y ocasionan la muerte del insecto hospedante de 24 a 48 horas. Una vez realizada dicha función, y agotada la energía proveniente del cadáver, tienden a diseminarse a otros organismos y repetir el ciclo (Stock y Camino, 1996).

Por lo cual la mayoría de las formulaciones se basan en el principio fundamental de conservación de los nematodos en su estado J1 a través de: reservas de energía de almacenamiento limitadas mediante la restricción de su movimiento (inmovilización física) o reduciendo el consumo de oxígeno por inducción de un estado parcial de anhidrobiosis (inmovilización fisiológica) (Grewal, 1999).

De tal modo que para que se cumpla este principio se han tenido que probar diversos materiales y formulaciones que van desde: geles de alginato, soluciones acuosas, cadáveres, pellet, etc., que permitan la conservación de los NEP.

Silver (1996) plantea la formulación en gránulos con polvos (pellets) en donde se conserva la cantidad de humedad y oxígeno requeridas para la sobrevivencia de los NEP, pero en dependencia de la elección de polvos, incluyen velocidad de disolución, resistencia mecánica, aspecto visual, humedad retenida, actividad inicial de agua, estabilidad microbiana y compatibilidad con la supervivencia de los nematodos

Por tal motivo para la elección de los materiales granulares se requiere de la caracterización de los materiales empleados a través de diversas técnicas como lo son: Difracción de Rayos X (DRX), Microscopia Electrónica de Barrido MEB o SEM), Difracción de Rayos Laser DRL, Absorción por Infrarrojo (FTIR), área Superficial, y Composición Química.

Una vez que se hace la caracterización se diseñan las mezclas con base en la información obtenida, así como en los mecanismos de aglomeración que favorezcan las necesidades y requerimientos del producto final.

Finalmente, para corroborar que la formulación obtenida de estos materiales sea adecuada para el almacenamiento y transporte de los NEP se realiza la prueba de resistencia mecánica a la compresión y su supervivencia de los mismos en diferentes estados de maduración de los pellets obtenidos.

## 1.1 Planteamiento del problema

El maíz es el principal cultivo básico en México. En 2007, la producción de maíz cubría 6.82 millones de hectáreas, una cuarta parte de las tierras de cultivo en el país (FAOSTAT, SEMARNAT, 2010). De éstas, 5.5 millones de hectáreas son de maíz blanco para consumo humano. En términos de producción, en 2007 se produjeron en México 19.49 millones de toneladas de maíz blanco. El maíz es cultivado por alrededor de 3.2 millones de agricultores en el país, principalmente por pequeños agricultores de subsistencia. La mayoría de los productores (92%) tiene entre 0 y 5 ha. con muy bajos niveles de productividad y con rendimientos agrícolas limitados; por lo tanto, la producción de maíz se utiliza principalmente para autoconsumo, mientras que productores medianos y las grandes empresas agrícolas (alrededor del 8% de los productores) representan casi el 44 por ciento de los rendimientos de maíz con mayores rendimientos promedio que van desde 1.8 hasta 3.2 toneladas por ha. Estos datos sólo consideran una tecnología de riego (secano).

En Oaxaca el maíz tiene un papel fundamental en la vida de sus comunidades en su cultura, tradiciones, economía y sobrevivencia. La producción de maíz blanco tiene un rendimiento promedio de 1.6 toneladas por hectárea (INEGI, 2007). Existen diversos factores, bióticos y abióticos, causantes de pérdidas en la producción. El factor abiótico es, principalmente, la infertilidad del suelo y los insectos. Las plagas e infertilidad del suelo sumadas causan pérdidas superiores al 20% durante la producción (García Lara, 2007). La plaga de *Phyllophaga spp* ataca al sistema radicular del cultivo de maíz ocasionándole fallas en la germinación, muerte de plántulas, ausencia de raíces, plantas raquílicas, tallo en forma de cuello de ganso. Las plantas que sobreviven quedan raquílicas y amarillentas; en plantas desarrolladas el daño se manifiesta a través del acame, debido al escaso desarrollo del sistema radicular.

Existen diferentes alternativas para minimizar los daños que ocasionan las plagas de la raíz, englobados en el llamado Control Integrado de Plagas, que incluyen las alternativas de Control químico, biológico y cultural. Es el uso de enemigos naturales, tales como nemátodos entomopatógenos que infectan el cuerpo de las larvas de la plagas de la raíz al entrar en contacto con un insecto, son capaces de penetrarlo a través de la boca, espiráculos y ano para finalmente provocarle su muerte. Los productos biológicos no causan daño a la salud humana, animales domésticos ni a las plantas; tampoco contaminan el medio ambiente y las plagas no se vuelven resistentes a estos productos.

El desarrollo de formulaciones (medios) para su transporte y aplicación de los NEPs en campo son tecnologías en desarrollo. El encapsulamiento por medio de gránulos o pellets (Connick Jr., et al., 1993), ofrece una buena alternativa de solución, sin embargo, aun cuando se ha investigado la producción de matrices granulares que alojen NEPs no se ha logrado una resistencia que permita su manipulación y transporte. Algunos estudios se han enfocado en la generación de tecnología para la producción de los pellets (Silver, 1996; Mendoza, 2012; Cruz-Martínez, 2013, Matadamas-Ortíz, 2014) sin la caracterización y análisis de los materiales granulares empleados.

Por lo cual en el presente trabajo se propone el mejoramiento de las propiedades mecánicas de las matrices granulares a base de tierras diatomita y bentonita para alojar nemátodos entomopatógenos. El mejoramiento se evaluará a través de las pruebas de resistencia a la compresión axial para su manipulación, de absorción capilar para asegurar la emergencia de los NEPs en campo, y de supervivencia de los NEPs para cada una de las propuestas.

## **1.2 Justificación**

La presente investigación se justifica a través de su impacto económico, normativo, ambiental, tecnológico y científico.

### **1.2.1 Impacto económico**

Aunque la demanda de productos bioplaguicidas ha aumentado significativamente desde 2003 los ingresos globales de los nematodos han sido planos, los factores tales como el costo, tiempo de conservación, manipulación, mezcla, la cobertura, la compatibilidad y los márgenes de beneficio para los fabricantes y distribuidores han contribuido al fracaso de NEP para penetrar en muchos mercados o ganar cuota de mercado significativa en los mercados actuales (Lawrence y Georgis, 2012). Sin embargo, la formulación en pellets pretender reducir los costos de insumos en el control de la plaga de *Phyllophaga spp* mediante el menor empleo de energía y mano de obra. En la producción del pellet se pretende emplear materiales de bajo valor económico y de fácil adquisición.

### 1.2.2 Impacto normativo

Cuando se emplean nuevas tecnologías para el uso de microorganismos biológicos se debe considerar las normas que entorno a la aplicación existen. En el caso de los NEPs, *Steinernema glaseri* está exentos de registro por la Agencia de Protección del Medio Ambiente (EPA) de los Estados Unidos y gran parte de Europa, debido a que se ha comprobado que no representan un riesgo para el ser humano ni para el medio ambiente (Kaya y Gaugler, 1993).

A nivel internacional existe la norma para medidas fitosanitarias (NIMF) que menciona las directrices para la exportación, el envío, la importación y liberación de agentes de control biológico y otros organismos benéficos (NIMF No 3, 2005). Para la agricultura mexicana la NOM-037-FITO-1995 menciona que la aplicación de nemátodos entomopatógenos para el control de las plagas y enfermedades del suelo es considerada como agricultura orgánica. El desarrollo de nuevos bioplaguicidas estimula la modernización de la agricultura y sin duda reemplazará gradualmente a los plaguicidas químicos. Cuidando siempre que éstos no alteren las condiciones de suelo conservando lo establecido en la norma oficial mexicana NOM-021-SEMARNAT-2000, que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos, estudio, muestreo y análisis. Los materiales granulares (puzolanas naturales) está normado su uso por la especificación ASTM C618.

### 1.2.3 Impacto ambiental

Ante la problemática del establecimiento de monocultivos la proliferación de plagas y el uso irracional de plaguicidas químicos es necesario desarrollar alternativas amigables con el ambiente para el control de plagas. Por sus características los NEPs son una eficaz alternativa de control biológico (Georgis 1992; Lacey and Shapiro-Ilan, 2008) que complementan bien dentro de un programa de manejo integrado de plagas (MIP), además, se ha comprobado que no representa riesgo para la diversidad florística, faunística y al ser humano (Kaya y Gaugler 1993).

Los bioplaguicidas son eficaces en el control de plagas agrícolas sin causar daños graves al ambiente o empeorar la contaminación del medio ambiente. La investigación y el desarrollo de su aplicación práctica en el campo se enfocan a mitigar la contaminación ambiental causada por residuos de plaguicidas químicos, aunque por su naturaleza biológica también promueven el desarrollo sustentable de la agricultura. En la producción

agrícola en ambientes libres de contaminación los bioplaguicidas son sustitutos ideales para sus homólogos químicos tradicionales (Leng *et al.*, 2011).

#### **1.2.4 Impacto científico**

La formulación de nematodos entomopatógenos en pellets ha presentado bajo tiempo de supervivencia (Giron 2008, Mendoza 2012); tomando como factor determinante la pérdida de humedad del pellet. Silver (1996) menciona que se ha observado que los nematodos formulados en gránulos tienen un índice metabólico retardado, medido por ejemplo por el reducido consumo de oxígeno. Así, no solo viven durante más tiempo sino que mantienen durante largo tiempo su patogenicidad. Esta formulación permite un almacenamiento prolongado, una liberación gradual que permite la reactivación de las funciones de los NEPs.

Por lo cual, la investigación está orientada a generar conocimiento sobre la formación del gránulo o pellet, la estabilización física y química a través de los diversos mecanismos de enlace de las partículas que conforman la matriz granular para alojar NEP (*Steinernema glaseri*).

#### **1.2.5 Aspecto tecnológico**

La mezcla de polvos y materiales granulares es de importancia central para la calidad y el rendimiento de una amplia gama de productos. Sin embargo, el diseño de un proceso y el funcionamiento del mismo son muy difíciles. No hay datos incluso registrados para contar cómo la calidad de las mezclas depende de la selección del mezclador (Bridgwater, 2012).

Debido a la naturaleza y tamaño de los gránulos, se pretender proporcionar los requerimientos necesarios a los nematodo (Silver, 1996) para su supervivencia.

### **1.3 Antecedentes**

La granulación en sí misma es un tema muy amplio. En este caso, una matriz granular o aglomerado, se refiere a un cuerpo que se compone de partículas constituyentes que se mantienen unidas. La unión entre partículas obedece a diferentes mecanismos de enlace que pueden ser físicos o químicos o ambos, todo depende de las características de los materiales que se empleen. Para ello se recurre a las técnicas de estabilización que básicamente pueden ser; físicas, químicas y mecánicas, mezclando dos o más materiales



con características complementarias, o emplear diversos aditivos que actúen física y/o químicamente sobre las propiedades del material a mejorar.

La estabilidad química y física en la producción de matrices granulares que contiene nemátodos entomopatógenos involucra métodos de encapsulación que varían según la naturaleza de las aplicaciones y objetivos. Algunos métodos incluyen la emulsión, el secado por pulverización, extracción con disolvente / evaporación, la coacervación, la gelificación iónica, y extrusión (Johnet al., 2011). La unión de las partículas modifican las características biológicas y de estabilidad química y física del producto.

Las propiedades de las matrices granulares dependen principalmente del tipo de materiales puzolánicos mas el aditivo. El uso de hidróxido de calcio+ agua como activador de reacciones puzolánicas es generalmente considerado como una sustancia segura debido a sus propiedades no tóxicas, simplicidad de manipulación, propiedades de mejora, y aplicaciones de remediación de suelos ácidos (Gray, 2006).

La adición de arcillas puzolánicas produce excelentes matrices para la liberación de compuestos (Berli, 2013). La bentonita es una especie de roca sedimentaria que es rica en esmectita, que tiene algunas propiedades excelentes tales como la buena absorción de agua, buen índice de hinchamiento, y la capacidad de transportar de fármacos a causa de su estructura de cristal único (Gunister et al., 2007 y Wu et al., 2008). La diatomita es una roca sedimentaria (Karatepe, 2004), porosa de peso ligero (Oladoja et al., 2016), compuesta de algas marinas con un exoesqueleto silíceo de la clase Bacillarieae (Karatepe, 2004). La mezcla de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y diatomita hidratados en diferentes condiciones producen reactivos de  $\text{SO}_2$  absorbentes.

El tiempo empleado en la generación de las matrices granulares de acuerdo a Schaefer (2001) influye en la fuerza del gránulo pues aumenta la densificación gradual como el tiempo de proceso de granulación se extiende. El proceso de densificación conduce a una reducción en la porosidad del gránulo, un aumento en el embalaje de partícula primaria y el transporte del aglutinante a la superficie de los gránulos. Esto está de acuerdo con el trabajo de Fu et al. (2004b), en donde los autores observaron que la porosidad del gránulo húmedo reduce con el tiempo de granulación y esto es debido a la consolidación, o proceso de densificación. Además, Fu et al. (2004c) estudiaron el impacto de la rotura de gránulos húmedos de diferentes tiempos de granulación. Encontraron que la velocidad de impacto

crítico requerido para la rotura aumentó aproximadamente linealmente con el aumento del tiempo de granulación.

De acuerdo con Fu et al. (2004b) y Fu et al. (2004c), resultan convenientes los resultados para la producción de matrices granulares que contengan nemátodos entomopatógenos y evaluación a diferentes edades de maduración. Dicha aplicación vislumbra la integración de la estabilización química y física (mecanismos de enlace temporales y permanentes de las partículas) y la estabilización mecánica a través del método de granulación.

La formulación de los NEP alojados en matrices granulares se desarrolla para mantenerlos en su estado de Juvenil Infeccioso (JI) y además obtener un producto que garantice la entrega de los nematodos vivos al consumidor, así como para incrementar la estabilidad de los mismos en un periodo de almacenamiento mayor. La baja supervivencia de los nematodos entomopatógenos en condiciones de almacenamiento sigue siendo una limitante para la producción masiva de plaguicidas biológicos (Grewal, 2002).

Uno de los primeros reportes, sobre formulaciones comerciales de nematodos, fue realizado por Nickle (1980), y de ahí le han continuado con el empleo de las arcillas que ha sido común en formulaciones agroquímicas, por lo cual Bedding (1991) formuló una capa de nematodos entre dos capas de arcilla (sándwich). Estas arcillas (atapulgita, kieselguhry diatomáceas), al tener propiedades adsorbentes y absorbentes, propician la remoción de agua de la los NEPs y provoca una deshidratación parcial de los mismos.

De forma general, los componentes de la formulación de un pellet es: un ingrediente activo y un vehículo o excipiente, constituido a su vez por un material base y aditivos (García-Triñanes, 2010). En aplicaciones extensivas es indispensable con un proceso mecanizado de elaboración que provea suficientes volúmenes de producción, con oportunidad, accesibilidad, costos y calidad adecuados (García-Triñanes, 2010).

En las formulaciones de NEP, el ingrediente activo son los nematodos entomopatógenos, los excipientes utilizados son gránulos, líquidos, geles y cadáveres. Los materiales base utilizados son sólidos y líquidos y como aditivos se han utilizado diversas sustancias con diferentes funciones, como: absorbentes, adsorbentes, emulgentes, surfactantes, espesantes, antioxidantes, humectantes, dispersantes, antimicrobianos y protectores contra rayos ultravioleta (Grewal 2002; Sharma et al., 2011).

Entre los primeros intentos de formular los nematodos estuvo la mezcla homogénea con carbón activado (Yukawa, 1985). Esta formulación no tuvo éxito, debido al alto costo de este material, lo desagradable de su manipulación y a la carencia de estabilidad del producto a temperatura ambiente.

Al mismo tiempo, Kaya y Nelsen (1988) emplearon la técnica de encapsulación en una matriz polimérica (Alginato de calcio). El método se empleó no solo para encapsular a los nematodos, sino también con las semillas, para el control profiláctico de las plagas (Kaya, 1988). Este material es biodegradable, lo cual permite el escape de los nematodos de las cápsulas. Los nematodos formulados de esta forma probaron ser estables durante 8 meses en envases cerrados a 4°C y durante 3-4 meses a temperatura ambiente. No obstante, para su aplicación se requiere de la adición previa de citrato de sodio, con el objetivo de liberar los nematodos de la matriz del gel de alginato, lo cual significa tiempo consumido en el paso de extracción.

Este problema, unido al gran número de tamices plásticos y envases que necesita este tipo de formulación, la invalidaron para el uso a gran escala, especialmente en la industria profesional de césped (Grewal, 1999). Pezowics *et al.* (1997) compararon varias formas de almacenamiento y encontraron que el mejor método para almacenar los nematodos fue el uso de las cápsulas de estas matrices, seguido por formalina al 0.1% y las esponjas sintéticas microporosas.

Capinera and Hibbard (1987) elaboraron gránulos con harina de alfalfa con *S. feltiae* para el control de *Melanoplus* spp logrando una efectividad de 78.1%. Además Connick et al. (1994) desarrollaron gránulos (llamados Pesta) con harina de trigo, en el que encapsularon nematodos a *S. carpocapsae* con supervivencia menor a las 6 semanas a 21 °C. Sin embargo, la harina de trigo y el alto contenido de humedad propiciaban el crecimiento de hongos y bacterias. Por lo anterior, Connick et al. (1994) agregaron un 0.2% de formaldehído a la mezcla de harina de trigo, bentonita, caolín y turba, con el que lograron almacenar *S. carpocapsae* durante 26 semanas a 21 °C, los que al ser liberados causaron 100% de mortalidad de polilla de la cera (*Galleria mellonella*). Estos gránulos fueron evaluados por Nickle et al. (1994) en invernadero contra las larvas de gusano de la raíz del maíz (*Zea mays*) y escarabajo de papa, logrando efectividades mayores al 90%. Silver et al. (1995) elaboraron gránulos con tierra de diatomeas, hidroxietilcelulosa, sílice amorfa, sílice hidrófoba de pirolisis, lignosulfonato, almidón modificado, almidón pregelatinizado,

arcilla atapulgita y arcilla pregelizada, en los que encapsularon nematodos *Steinernema carpocapsae*. Silver, (1996) empleo diferentes materiales como diatomita, alginato, atapulgita, etc., en diferentes proporciones, así como nemátodos entomopatógenos y elaboró los pellets por granulación rotatoria continua. Midio el contenido de humedad de los pellets así como la cantidad de oxígeno requerida para la supervivencia de los NEPs. También Navon et al. (1998) encapsularon *S. riobrave* en gránulos de alginato de calcio con adición de levadura, logrando el control de larvas de *S. littoralis* que se alimentaban de los gránulos. Después Navon et al. (2002) encapsularon nematodos entomopatógenos en gránulos de alginato de calcio para el control de *Spodoptera littoralis* and *Helicoverpa armigera*, en donde el tiempo de gelificación prolongado de la mejora de gel fue suficiente para la pulverización de la mezcla antes de la gelificación.

Ante el gran interés de aplicar los nematodos entomopatógenos de forma directa al campo, Hiltbold et al. (2012) desarrollaron una solución con una alta concentración de iones de  $Ca^{+2}$  a la que se adicionó alginato, resultando la formación de una cubierta esférica que rodea un núcleo líquido; el núcleo líquido se obtuvo mezclando agua desmineralizada con gluconolactato donde fueron vertidos los nematodos entomopatógenos *H. bacteriophora*. El principio de encapsulación empleado fue la esterificación inversa. En ensayos de campo, los NEP así encapsulados fueron más eficaces en el control de plaga que los rociados en agua para el control del gusano de la raíz del maíz *Diabrotica virgifera virgifera*. Esta formulación representa un avance para su aplicación directa al campo, pero el reducido número de nematodos por gránulo presentan un inconveniente para su distribución y aplicación masiva.

Sin embargo, se requieren estudios en esta formulación como los reportados por Antoniuk, (2005) que describe el comportamiento de la deformación y rotura de granulados sometidos a compresión y obtenidos por lecho fluidizado. Los materiales empleados en cada uno de los gránulos esféricos fueron;  $Al_2O_3$ , Köstrolith zeolita sintética y benzoato de sodio ( $C_6H_5COONa$ ). Obteniendo parámetros de resistencia del granulo con respecto al tamaño y peso, desplazamiento-deformación al aplicar una fuerza axial, característica de materiales plásticos y elástico.

Kawatra et al (2002) menciona que para una mejoramiento de la resistencia de los pellets de bentonita se le adiciono magnetita. Para su elaboración la elección de empleo un tambor

de granulación, que gira a 25 rpm. Midió la resistencia a la humedad-al impacto, resistencia a la compresión en húmedo y la resistencia a la compresión en seco.

Mendoza, (2012) elaboró pellets de 100% de tierra diatomea y agua bidestilada, encapsulado mecánicamente bajo el principio de rodadura desarrollado por Espinosa (2005), en donde obtuvo una supervivencia de 56% en el día 15 después de ser encapsulado. De igual modo evaluó y alcanzó una dureza del pellet de 82.51 a 121.25 g/mm.

He, et al (2015) elaboró pellets para formular biofertilizantes con bentonita cálcica y alginato para encapsular *Raoultella planticola* Rs-2, midió la biodegradabilidad, y la velocidad de liberación. Concluyo que esta formulación es de viable de utilizar y de aplicación al campo.

Por lo anterior el presente trabajo pretende mejorar la resistencia mecánica de las MGS a través de la aplicación de aditivos. Tal aplicación de aditivos debe tener las condiciones de humedad que le permitan a los NEPs adoptar el estado anhidrobitico. Para así obtener la formulación en pellet del bioplaguicida que no requerirá de operaciones adicionales para su aplicación directa al campo.

## **1.4 Objetivo General**

Evaluar el efecto de la incorporación de aditivos en la resistencia a la compresión axial de las MGs que alojan NEPs, para mejorar su almacenamiento y transporte

### **1.4.1 Objetivos específicos**

1. Realizar la caracterización de los materiales utilizados para la elaboración de las MGs mediante el análisis de composición química y utilizando las técnicas de difracción de rayos X (DRX), Espectroscopia de infrarrojo FTIR, difracción de rayos laser (DRL), Área específica (BET) y microscopia electrónica de barrido con el fin de obtener información relevante para su manejo y uso. .
2. Proponer los porcentajes de adición de los materiales estabilizantes y elaborar las diferentes mezclas de las cuales se prepararán las MGs para su posterior caracterización.

3. Evaluar la resistencia mecánica a la compresión axial, energía de deformación (trabajo) y absorción capilar de las MGs elaboradas con las diferentes mezclas en diferentes estados de maduración.
4. Evaluar el porcentaje de supervivencia de los NEPs encapsulados en MGs elaboradas con las diferentes mezclas.

## 1.5 Hipótesis

- ✓ La incorporación de aditivos estabilizantes en diferentes proporciones a los materiales base para la producción de MGs (Diatomita y Bentonita) mejora su resistencia a la compresión, energía de deformación, absorción capilar y supervivencia de los NEPs.
- ✓ El aumento en la edad de maduración de las matrices granulares contribuye al incremento en su resistencia a la compresión, energía de deformación, absorción por capilaridad y supervivencia de los NEPs.
- ✓ Existe una interacción entre el tipo de mezcla utilizada para la elaboración de la MG y la edad de maduración; es decir, el efecto de los aditivos en las propiedades de las MG es diferente conforme pasa el tiempo.

## Capítulo II Marco Referencial

### 2.1 Marco Conceptual

En este apartado se presentan en orden alfabético los conceptos más importantes para el entendimiento de ciertos procesos, materiales y procedimientos utilizados en el presente estudio.

#### 2.1.1 Anhidrobiosis (tolerancia a la desecación)

Los nematodos son organismos acuáticos y necesitan una película de agua que rodea su cuerpo al moverse (Norton, 1978). A pesar de que tienen necesidades de agua estrictas en la mayoría de sus etapas de vida, algunos nematodos de vida libre (parásitos de los animales o plantas) pueden sobrevivir a la desecación por largos periodos (Cooper y Van Gundy, 1971; Warthon, 1986). Estos nematodos sobreviven a la desecación en un estado llamado *Anhidrobiosis* al que se llega por lo general después de una lenta tasa de pérdida de agua (Crowe y Madin, 1975). Sin embargo, los nematodos entomopatógenos no entran en un verdadero estado de Anhidrobiosis ya que no pueden vivir en ausencia completa de agua y se clasifican de manera correctamente como anhydrobiontes quiescentes (Womersley, 1990), (Grewal, 2006).

#### 2.1.2 Ceniza de bagazo de caña (CBC)

Es producida en las calderas de la industria del azúcar, también se ha estudiado como material puzolánico prometedor. A pesar del hecho de que la mayor parte de la investigación sobre CBC se ha centrado en su uso como material complementario en el hormigón. Con el fin de producir CBC con actividad puzolánica, se requiere de la reducción de tamaño bajo contenido de carbono, superficie específica alta para la obtención de una mayor resistencia a la compresión y baja permeabilidad al agua.

#### 2.1.3 Estabilización

La noción de estabilidad es aquella que hace referencia a la permanencia de las características de un elemento o de una situación a través del tiempo, de su condición de estable o constante. La estabilidad puede ser aplicada como característica a determinados

fenómenos físicos, siempre que se mantenga la idea de constancia y permanencia de los elementos que componen a tal fenómeno.

Por lo general, la noción de estabilidad se relaciona con un sinnúmero de fenómenos de tipo físico o natural que se dan en el ambiente y que tienen por característica principal el mantenimiento de sus elementos en determinadas condiciones a través del tiempo. Esto quiere decir que la estabilidad es así la presencia de componentes que se mantienen como tales independientemente del cambio de otros factores externos. Un caso de estabilidad para las ciencias naturales podría ser la permanencia de las características de la materia, por ejemplo, la estabilidad del agua de un recipiente. Si ésta cambiara su volumen, su movimiento o sus componentes esenciales, la estabilidad ya no sería para ella una característica.

#### **2.1.4 Estabilización Física**

Este tipo de estabilización se concentra en la estabilización granulométrica, conocida también como ligante arcilla-agua. Para la conformación de una mezcla bien equilibrada que propicie la cohesión y plasticidad necesaria que requiera el sistema.

Con un proceso de elaboración adecuado – distribución, mezclado, humedad y compactación-; y un proporcionamiento de la mezcla, el material resultante presenta los valores de estabilidad (resistencia al corte, a la compresión, flexión, etc) altos.

#### **2.1.5 Estabilización Química**

La estabilización química es una tecnología que se basa en la modificación de la naturaleza del material mediante la aplicación de un aditivo. Muchos aditivos tales como cemento, cal, emulsiones de asfalto, materiales bituminosos y subproductos naturales e industriales han sido probados para mejorar las propiedades mecánicas y para mejorar la durabilidad de un elemento. La concentración o cantidad de aditivos va a depender de objetivo final de la aplicación.

#### **2.1.6 Matriz granular**

Se le llama así a la formación del gránulo únicamente con los materiales pulverulentos y un líquido aglutinante. Se caracteriza porque el mineral fino se aglomera en forma de bolitas



con un cierto grado de humedad, y luego, en otra segunda operación, esas bolitas crudas (“en verdes”) se endurecen por métodos apropiados.

Estas esferas que se obtienen en el proceso de peletización se conocen como pellas, y se podría decir que son partículas producidas por aglomerados finos de mineral concentrado, con características químicas y físicas bien definidas

### 2.1.7 Nemátodo

Comúnmente se les llama lombrices o gusanos redondos, su cuerpo es translúcido generalmente alargado y cilíndrico. El cuerpo está cubierto por una cutícula celular elástica. Los nematodos tienen sistema excretor, nervioso, digestivo, reproductivo y muscular pero les falta el sistema circulatorio y respiratorio.

Los insectos sirven de vector o medio hospedero para numerosos nematodos parásitos de vertebrados (Levine, 1968; Schmidt and Roberts, 1985). En algún momento el insecto vector es afectado por la presencia del nematodo matándolo.

### 2.1.8 Nematodo entomopatógenos

Los nematodos son gusanos cilíndricos no segmentados cuyo tamaño solo permite visualizarlos por microscopía. Se pueden dividir en dos grandes grupos, los de vida libre y los parásitos. Los nematodos parásitos a su vez se dividen en parásitos de plantas (fitopatógenos) y parásitos de animales (parásitos de vertebrados y parásitos de invertebrados).

El grupo más importante de los nematodos de invertebrados parásitos es el de los nematodos entomopatógenos (NEP), que son nematodos parásitos de insectos. Son ampliamente utilizados como agentes de control biológico que pueden suprimir o evadir la defensa inmune del huésped a la entrada en los insectos. Los nematodos entomopatógenos de los géneros *Heterorhabditis* y *Steinernema* son eficientes agentes de control biológico.

Los NEP presentan una relación simbiótica con una bacteria (*Xenorhabdus* y *Photorhabdus*, para los Steinernematidae y Heterorhabditidae, respectivamente) que les confiere las particulares características del complejo nematodo-bacteria.

Dentro del ciclo de vida de los nematodos entomopatógenos hay un estado llamado infectivo juvenil (JI) que es la única etapa infectiva y de vida libre de su ciclo. En esta fase

puede sobrevivir varios meses en el suelo sin alimentarse, buscando activamente hospedadores.

### 2.1.9 Pellets

Es la aglomeración del mineral finamente molido o un concentrado por la adición de aditivos y determinada cantidad de agua para darle forma de partículas esféricas (Pellas verdes) las cuales son endurecidas por diversos métodos.

La peletización tiene gran aplicación en el caso de materiales en forma de partículas muy finas. Es frecuente exigir que la granulometría de la materia prima sea inferiores a 0.200mm y que el 70% sea inferior a 0.075mm, ya que con partículas de mayores tamaños, se obtiene pellas defectuosas. Para la presente investigación el termino pellet es empleado cuando la matriz granular contiene nemátodos entomopatógenos.

### 2.1.10 Puzolanas

La norma ASTM C 618 define las puzolanas de la siguiente forma:

“Las puzolanas son materiales silicios o siliciosos y aluminosos, los cuales por si solos tienen muy poco o ningún valor cementante; sin embargo, finamente divididas y ante la presencia de humedad, reaccionan químicamente con el hidróxido de calcio a la temperatura ambiente para formar compuestos que poseen propiedades cementantes”.

Generalmente los materiales puzolánicos presentan un alto contenido de sílice ( $\text{SiO}_2$ ) y/o alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) en estado vítreo, caracterizado por tanto por su baja cristalinidad. En ocasiones también contiene minerales inactivos en distintas proporciones, tales como cuarzo, feldespatos, magnetita, etc.

### 2.1.11 Sólido amorfo

El sólido amorfo es un estado sólido de la materia en el que las partículas que conforman el sólido carecen de formas y caras definidas, y a su vez de una estructura ordenada.

Son sólidos que no poseen estructura ordenada ni con forma definida. Sus partículas constituyentes presentan atracciones lo suficientemente eficaces como para detener el flujo de una sustancia, dando como resultado una estructura rígida y medianamente dura. Al quebrarse un sólido amorfo, esto produce en él caras y bordes irregulares, a altas

temperaturas estos lentamente comienzan a fundirse pasando del estado sólido a un estado líquido. Éstos no presentan una disposición interna ordenada (sin patrón ordenado), algunos son denominados vidrios o líquidos sobreenfriados.

Estos sólidos a altas temperaturas son capaces de transformarse en líquidos, donde sus partículas constituyentes poseen libertad de movimiento, y al disminuir la temperatura lentamente la energía cinética de las partículas va disminuyendo llegando a producirse un acomodamiento entre ellas. Por otro lado, si el enfriamiento se produce rápidamente y debajo del punto de fusión (sobre enfriamiento) originándose gracias a las menores vibraciones una contracción térmica, no permitiendo el rodamiento de las partículas aumentado así la viscosidad (no permitiendo apreciar el flujo) y adquiriendo las propiedades de un sólido, como por ejemplo: rigidez, dureza, forma, volumen definido, etc.

### **2.1.12 Suelo**

Agregados naturales de partículas minerales granulares y cohesivos separables por medios mecánicos de poca energía o por agitación con agua. El suelo se forma gracias a la combinación de cinco elementos, que además interactúan entre sí, como ser: material parental, topografía, clima, tiempo y organismos vivos y si se analiza su composición, encontraremos cuatro componentes: materia mineral, materia orgánica, agua y aire. El material mineral se encuentra representado por pequeños pedazos de rocas y minerales de varias clases, siendo la grava, la arena, la arcilla y el limo las partículas inorgánicas más importantes que se observan en estos. En tanto, el componente orgánico está dado por las plantas destruidas y resintetizadas parcialmente y los residuos de los animales. Este material de origen biológico forma parte de los procesos de reciclado correspondientes a los ciclos del carbono y del nitrógeno en la naturaleza. Así, la materia orgánica (procedente tanto de los animales y vegetales muertos y en descomposición como de las excretas de numerosos seres vivos) pasa a integrarse al suelo, en lo que constituirá una definitiva fuente de materias primas para que los vegetales sinteticen su propio alimento a partir de estos componentes. Vale destacar que la acción de las formas de vida que pueblan las capas del suelo (hongos, bacterias, protistas, lombrices, otros invertebrados) resulta cardinal para un mejor procesamiento y aprovechamiento de todos estos productos.

### **2.1.13 Resistencia a la compresión.**

La capacidad del aplanado para soportar peso muerto más, la carga de servicio y la carga por viento son propiedades físicas de interés. La resistencia a la compresión es el máximo esfuerzo de compresión que un material es capaz de desarrollar. Con un material quebradizo que falla en compresión por ruptura, la resistencia a la compresión posee un valor definido. En el caso de los materiales que no fallan en compresión por una fractura desmoronante (materiales dúctiles, maleables o semiviscosos), el valor obtenido para la resistencia a la compresión es un valor arbitrario que depende del grado de distorsión considerado como falla efectiva del material.

La palabra supervivencia es utilizada para señalar la capacidad de sobrevivir que puede poseer cualquier tipo de ser vivo. Normalmente se aplica cuando se logra sobrevivir a un determinado evento que justamente puso la vida en peligro.

## **2.2 Marco Teórico**

Técnicamente, el método para la producción de agregados es principalmente un método de granulación, también llamado peletización, que ha sido objeto de muchos estudios (Geetha, 2009; Shanmugasundaram, 2010) y aunque el proceso de granulación es una técnica conocida en todo el mundo en la producción de agregados artificiales, no ha sido ampliamente utilizado en el sector de la construcción (Malensěk, 2015). La mezcla de polvos y materiales granulares es de importancia central para la calidad y el rendimiento de una amplia gama de productos (Bridgwatara, 2012).

Los agregados se caracterizan por poros de diversos tamaños y formas, que se distribuyen uniformemente a través de sus secciones transversales (Geetha, 2010). Alternativamente, los agregados se pueden producir mediante la mezcla de materia prima con aglutinantes tales como el cemento, el agua y alcalinos-activadores (Palomo, 1999).

## 2.2.1 Estabilización química

La granulación, también conocido como aglomeración o formación de bolas, es el proceso en el que las partículas originales todavía pueden distinguirse (Ennis and Litster, 1997). En los procesos de granulación en húmedo el líquido se une a las partículas entre sí por una combinación capilar y las fuerzas viscosas hasta formar gránulos grandes (Figura 2.1).

Por lo tanto, cada vez es más común para el estudio de granulación o peletización el análisis en tres conjuntos de procesos (Ennis, 1998; Mort, 1999; Butensky, 1971; Tardos, 1997): humectación y nucleación; consolidación y crecimiento, y desgaste y rotura.

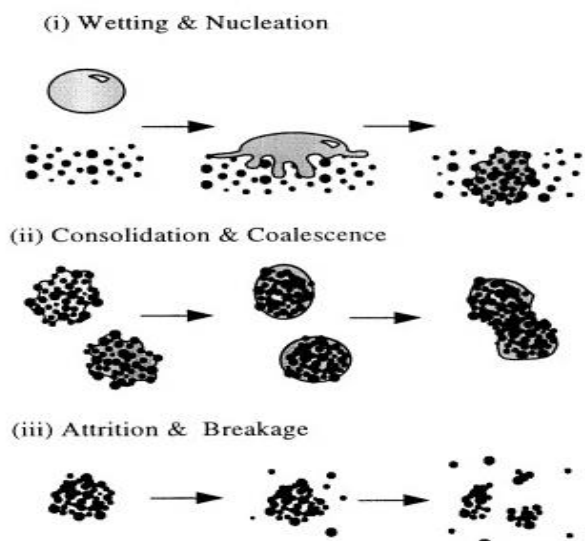
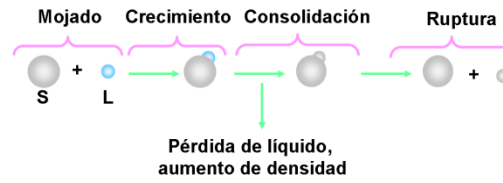


Figura 2.1 Esquema del proceso de granulación (Ennis, et al. 1997).

En general las etapas de aglomeración se pueden describir de la siguiente forma:

1. Humectación y nucleación, donde el aglutinante líquido se pone en contacto con un lecho de polvo seco, y se distribuye a través del lecho para dar una distribución de gránulos de núcleos (Figura 2.2a);
2. Consolidación y crecimiento, donde las colisiones entre dos gránulos, gránulos y polvo de alimentación, o un gránulo y la punta de los equipos de compactación de gránulos propician el crecimiento (Figura 2.2b); y

3. Desgaste y rotura, en gránulos húmedos o secos que se rompen debido a un impacto, desgaste o compactación en el granulador o durante la manipulación del producto subsiguiente.



Etapas en el proceso de aglomeración



Aglomeración

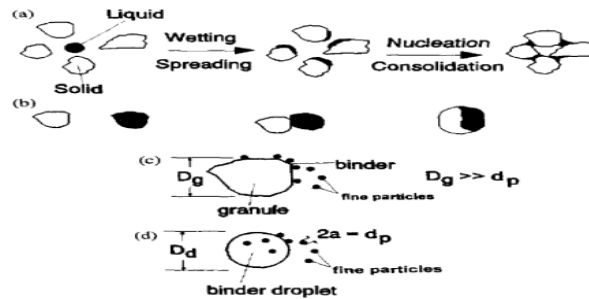


Figura 2.2. Mecanismos de crecimiento de gránulos: (a) formación de aglomerados por la nucleación de partículas; (b) el crecimiento aglomerado por coalescencia; (c) estratificación de un gránulo revestida de aglutinante; (d) estratificación de una gotita de aglomerante parcialmente lleno (Tardos, (1997).

### 2.2.1.1 Fundamentos de la aglomeración

El aumento del tamaño de partículas mediante procesos de aglomeración es un término genérico que engloba las operaciones unitarias relacionadas con la tecnología de

materiales pulverizados, de medios granulares y la mecánica de sólidos. Se trata, por tanto, de una especialidad multidisciplinar de la ingeniería química que comprende los procesos y todas las actividades relacionadas con el manejo y operación, así como las interacciones entre partículas a nivel microscópico y su desarrollo.

El éxito de este tipo de procesos de aumento de tamaño de partícula, está basado en obtener aglomerados de mayor tamaño mediante la unión de entidades discretas por medio de fuerzas físicas de corto alcance ya sean entre unidades elementales o entre partículas y sustancias ligantes. Dichos ligantes son sustancias que se adhieren química o físicamente a las superficies del sólido y forman uniones entre partículas de material (Mort, 2005).

Por lo tanto el tipo de materias primas y procesos de endurecimiento tiene un efecto significativo en la microestructura del agregado y en sus propiedades superficiales.

### **2.2.1.2 Ventajas de la aglomeración**

Las ventajas derivadas del uso de las tecnologías de aumento de tamaño de partícula son las siguientes:

- ✓ Mejorar las propiedades de flujo y de transporte.
- ✓ Proveer dosis específicas de granulados farmacéuticos, alimentos para el ganado, agroquímicos, etc.
- ✓ Mejorar la salud e higiene en las operaciones de manejo de sólidos y minimización de pérdidas de materiales de baja granulometría.
- ✓ Aumentar la densidad de materiales a granel.
- ✓ Formar mezclas no segregables.
- ✓ Controlar la porosidad y la relación superficie/volumen (muy importante en el manejo de catalizadores metálicos).
- ✓ Controlar la solubilidad en agua (muy importante en productos fertilizantes).
- ✓ Mejorar las propiedades mecánicas y formación de nuevas estructuras (Industria cerámica y metalúrgica).
- ✓ Mejora del aspecto del producto en busca de nuevos mercados potenciales (Industria Alimentaria)

### **2.2.1.3 Mecanismos de enlace**

Los procesos de aglomeración pueden clasificarse en función del mecanismo principal mediante el cual se unen las partículas formando el producto requerido.

En esencia, el mecanismo de un proceso de aglomeración engloba aspectos físicos y químicos que causan la adhesión y el enlace entre las superficies de las partículas sólidas y resulta necesaria la comprensión de los fenómenos que tienen lugar a nivel microscópico para que la formulación y la aplicación de un modelo de estudio pueda validarse y permita su implantación a nivel macroscópico.

Para que el proceso de adhesión sea efectivo, la intensidad de los enlaces formados entre las partículas primarias debe superar las fuerzas que perturban dicha formación.

El tamaño de las partículas, la estructura del gránulo formado, la cantidad de humedad o la tensión superficial del líquido empleado como ligante determinan la magnitud de las fuerzas interparticulares.

Rumpf (1962) identificó cinco posibles mecanismos responsables de las fuerzas que operan durante proceso de aglomeración, y en ocasiones están involucrados dichos mecanismos alternativamente o en paralelo.

Dicha clasificación incluye puentes sólidos I), fuerzas de adhesión por el empleo de ligantes viscosos II), puentes líquidos y fuerzas capilares III), fuerzas de atracción entre partículas sólidas IV) y V) enlaces de acoplamiento.

A continuación, se relatan dichos mecanismos

#### **2.2.1.3.1 Puentes sólidos**

Los puentes sólidos derivan del material depositado entre las partículas aglomeradas. Su desarrollo se lleva a cabo mediante difusión de moléculas de una partícula a otra a través de fusión parcial en los puntos de contacto donde se desarrollan las presiones más elevadas, especialmente a altas temperaturas. También pueden formarse mediante reacción química, cristalización de sustancias disueltas, endurecimiento de ligantes y solidificación de componentes fundidos.

Su fuerza depende del área de contacto, de la intensidad del puente formado por el material, siendo la porosidad de la estructura formada un factor determinante (Pietsch, 2002).



Una representación de este tipo de enlace entre dos partículas puede verse en los apartados a) y b) de la Figura 2.3.

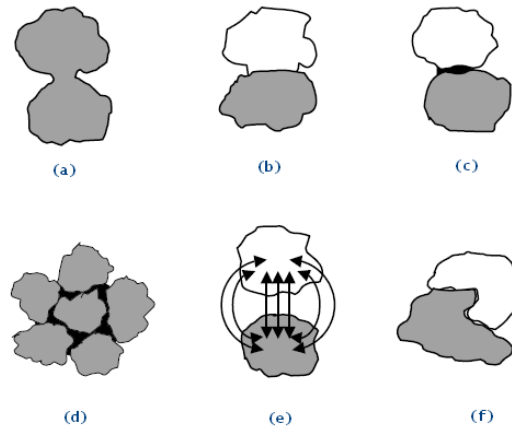


Figura 2.3. Diferentes mecanismos de enlace en procesos de aglomeración

- a) Puentes de sinterización parcial; b) Acción de ligantes endurecedores mediante reacción química; c) Acción de ligantes que forman puentes líquidos; d) Fuerzas capilares; e) Fuerzas moleculares y electrostáticas; f) Enlaces de acoplamiento.

Fuente: Agglomeration Processes: Phenomena, Technologies, Equipment. Wolfgang Pietsch. Wiley-VCH.

### 2.2.1.3.2 Fuerzas de adhesión y cohesión mediante el uso de ligantes viscosos

Si hay líquido suficiente en un polvo como para formar una capa inmóvil muy fina, habrá un descenso eficaz de la distancia entre las partículas y un aumento de la superficie de contacto entre las partículas como se muestra en la Figura 2.4.

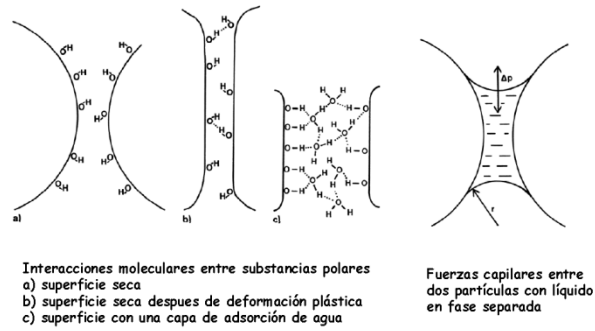


Figura 2.4 Fuerzas de adhesión y cohesión con películas de líquido inmóvil entre partículas

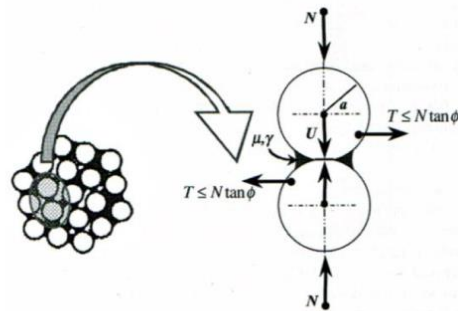
En consecuencia, aumentará la fuerza del enlace entre las partículas, ya que las fuerzas de atracción de Van der Waals son proporcionales al diámetro de la partícula e inversa y exponencialmente proporcionales a la distancia de separación entre ellas, como se muestra en la Tabla 2.1.

**Tabla 2.1** Fuerzas de Van der Waals

| Unión                  | Enlace               | Distancia de separación |
|------------------------|----------------------|-------------------------|
| Ión-dipolo             | Fuerte               | $1/r^2$                 |
| Dipolo-dipolo          | Moderadamente fuerte | $1/r^3$                 |
| Ión-Dipolo inducido    | Débil                | $1/r^4$                 |
| Dipolo-Dipolo inducido | Muy débil            | $1/r^6$                 |
| Dispersión de Londón   | Muy débil            | $1/r^6$                 |

### 2.2.1.3.3 Fuerzas interfaciales y presión capilar en líquidos con movimiento libre

En este tipo de mecanismo de aglomeración se da la unión entre partículas por Puentes líquidos y fuerzas capilares en la superficie del agregado como se muestra en la Figura 2.5.



**Fuerzas interpartícula y deformabilidad de gránulos: las fuerzas interpartícula incluyen fuerzas capilares, fuerzas de resistencia viscosa y fuerzas friccionales.**

Adaptado de ISBN 978-0-8247-2647-8

Figura 2.5 Fuerzas interfaciales con películas de líquido móvil dentro de los gránulos

En los puentes líquidos, la fuerza de adhesión entre las partículas es función de la tensión superficial del sistema líquido/aire (en el caso de una gota de líquido) o de la presión capilar. La disponibilidad de suficiente humedad para producir una fina capa que rodee las partículas discretas contribuye a su enlace disminuyendo de manera eficiente la distancia entre las partículas e incrementando el área de contacto.

Los enlaces formados pueden tener una dureza considerable y normalmente el uso de ligantes de alta viscosidad conduce a la formación de enlaces más fuertes.

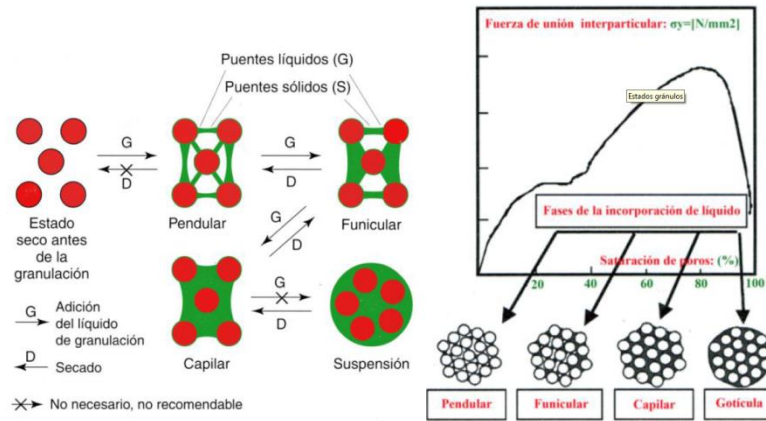
Hay tres estados de distribución del agua entre las partículas (Figura 2.6).

Con niveles de humedad bajos, conocidos como estado pendular, las partículas se mantienen unidas con anillos de líquido que tienen forma de lente y provocan la adhesión como consecuencia de las fuerzas de tensión superficial de la superficie de contacto líquido-aire y de la presión hidrostática de aspirado que se produce en el puente líquido.

Cuando se ha desplazado todo el aire que había entre las partículas se alcanza un estado capilar y las partículas se mantienen por aspiración capilar en la superficie de contacto líquido-aire, aunque ahora se encuentra sólo en la superficie de los gránulos.

El estado funicular representa un estado intermedio entre los estados pendular y capilar. La fuerza tensil de la humedad de los gránulos aumenta unas tres veces entre el estado pendular y funicular.

Además de estos tres estados hay uno más, la gota. Este estado es importante en el proceso de granulación cuando se seca una suspensión por pulverización. En este estado la gota dependerá de la tensión superficial del líquido utilizado.



Adaptado de ISBN 84-8174-728-9

Figura 2.6 Distribución del líquido entre las partículas de un gránulo durante su formación y secado

Una representación de este tipo de enlace entre dos partículas puede verse en los apartados c) y d) de la Figura 2.3.

#### 2.2.1.3.4 Fuerzas de atracción entre partículas sólidas

Dichas fuerzas son de carácter superficial y favorecen la estabilidad del aglomerado mediante un incremento en la relación superficie/masa, como:

- Fuerzas moleculares (fuerzas de valencia, fuerzas de van der Waals)
- Fuerzas electrostáticas
- Fuerzas magnéticas

En concreto, las fuerzas de van der Waals resultan de interacciones entre dipolos a nivel molecular y actúan a distancias muy cortas. Por su parte, las fuerzas electrostáticas son de menor intensidad y se derivan de cambios en las superficies de las partículas. Su comportamiento depende de la composición, pues ésta define la conductividad en la superficie, y por lo tanto las cargas en puntos de alto potencial en las partículas. La

magnitud de este tipo de interacciones se encuentra en torno a los 0,1 eV y decrece con la sexta potencia de la distancia entre las moléculas.

El máximo rango de distancia de las fuerzas de van der Waals está en torno a 100 nm, distancia que es elevada si la comparamos con los enlaces químicos (fuerzas de valencia).

La mayor parte de las superficies de las partículas individuales del material de entrada son rugosas y presentan protuberancias que aumentan la distancia efectiva entre los centros de cada partícula y disminuyen las atracciones por fuerzas de van der Waals (Pietsch, 1997).

Dado que la rugosidad de los picos en las partículas de menor tamaño es menor en valor absoluto, la probabilidad de adhesión es mayor para materiales pulverizados de menor tamaño de partícula. Dichas partículas poseen una mayor área superficial y menores distancias entre ellas lo que genera mayores fuerzas de adhesión.

Este hecho tiene como consecuencia peores propiedades de flujo y fenómenos de aglomeración natural espontáneos.

Una representación de este tipo de fuerzas puede observarse en el apartado e) de la Figura 2.3.

### **2.2.1.3.5. Enlaces de acoplamiento**

Las partículas de un material pueden acoplarse unas en torno a otras formando una estructura cerrada, que estará favorecida en los casos en los que la morfología de las partículas favorezca dicho acoplamiento. Así, por ejemplo, las partículas que tengan forma de fibras o plaquetas serán más propensas a este tipo de enlaces cuya primera consecuencia es la disminución de la densidad aparente.

Este acoplamiento puede ser estandarizado de manera que las partículas encajen de manera eficaz unas con otras, y la resistencia mecánica de los aglomerados formados resulta menor en magnitud comparada con la de otros mecanismos de enlace.

Debe señalarse que cada partícula interacciona en realidad en un entorno tridimensional de varias partículas que la rodean y los puentes o campos de fuerza se hacen efectivos en los puntos de coordinación entre las partículas, a menor porosidad, mayor índice de coordinación.

Los enlaces se forman por unión de las partículas que se adhieren unas a otras para formar los gránulos, y estos enlaces deben ser en consecuencia suficientemente fuertes como para prevenir la disgregación del producto acabado y resistir las etapas posteriores de manejo y transporte (Reynolds, 2005).

La resistencia mecánica de los aglomerados formados depende fuertemente de la porosidad y del tamaño de partícula de los materiales primarios, más estrictamente, de su área superficial específica (Rumpf, 1970).

La resistencia se correlaciona con la porosidad de acuerdo con una función exponencial:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-k\varepsilon}$$

En la expresión anterior,  $\sigma$  expresa la resistencia a una determinada porosidad,  $\sigma_0$  se identifica con la resistencia teórica para un valor de porosidad cero y  $k$  es una constante de proporcionalidad

Algunas de las propiedades que pueden proporcionar una alta resistencia a un compacto son la baja deformación elástica, la elevada deformación plástica, una alta rugosidad superficial y una baja distribución de tamaños (Tomas, 2003; Mattsson, 2000).

En los últimos 40 años se ha realizado un significativo esfuerzo investigador para intentar caracterizar, predecir y controlar el desarrollo de la microestructura del gránulo. Sin embargo, no resulta una tarea fácil pues, como cabría esperar, materiales con propiedades diferentes se comportan de manera muy distinta (Roberts, 1985; Matsumoto, 1986; Alderborn, 1996; Aydin, 1997; Michrafy, 2002; Wu, 2005; Han, 2008).

Por lo cual dados los mecanismos de enlaces se dan las condiciones para que mediante la energía de activación se produzca una reacción química dada y al secarse el gránulo se producirá la cristalización de este material y la sustancia líquida actuará como un aglutinante que se endurece. La formación de los productos a partir de los reactivos es un proceso gradual en que los enlaces de los reactivos son rotos en paralelo con la formación de los enlaces de los productos. La unión en frío facilita la producción de agregados con un mínimo consumo de energía en comparación con el agregado sinterizado, que requiere un tratamiento térmico en el intervalo de 1000 a 1200 C. La unión conseguida por este proceso es generalmente menos rígida que los obtenidos con otros tipos de unión. El análisis de la microestructura de agregado frío (temperaturas normales) revela que los poros de varios

tamaños y formas se distribuyen uniformemente a través de su sección transversal(Zhangy Gjørsv,1990).

La adición de aglutinantes como el cemento y cal para mejorar las características agregadas también aumenta la densidad de las partículas.Mejora en la resistencia de agregado en fríos sometidos a diversos métodos de curado como curado al vapor, esterilización en autoclave y el curado normal de aguaManikandan y Ramamurthy (2008).

#### **2.2.1.4 La cal como material estabilizante**

La estabilización del suelo cambia considerablemente las características del mismo, produciendo resistencia y estabilidad a largo plazo, en forma permanente, en particular en lo que concierne a la acción del agua.

La cal, sola o en combinación con otros materiales, puede ser utilizada para tratar una gama de tipos de suelos. Las propiedades mineralógicas de los suelos determinarán su grado de reactividad con la cal y la resistencia final que las capas estabilizadas. En general, los suelos arcillosos de grano fino (con un mínimo del 25 por ciento que pasa el tamiz 200 - 75µm- y un Índice de Plasticidad mayor que 10) se consideran buenos candidatos para la estabilización.

Cuando se añaden las cantidades adecuadas de cal y agua, el pH del suelo aumenta rápidamente arriba de 10.5, lo que permite romper las partículas de arcilla. La determinación de la cantidad de cal necesaria es parte del proceso de diseño y se estima por pruebas como la de Eades y Grim (ASTM D6276). Se liberan la sílice y la alúmina y reaccionan con el calcio de la cal para formar hidratos de calcio-silicatos (CSH) e hidratos de calcio-aluminatos (CAH). CSH y CAH que son productos cementantes similares a aquellos formados en el cemento de Portland. Ellos forman la matriz que contribuye a la resistencia de las capas de suelo estabilizadas con cal (Manual de estabilización con cal, 2004).

##### **2.2.1.4.1 Tipos de cal**

La técnica de estabilización con cal debe tener múltiples consideraciones entre ellas el tipo de cal a emplear. Por su importancia comercial, los principales derivados de las calizas son:

- ✓ Cal
- ✓ Carbonato de calcio
- ✓ Cemento

## **Cal**

Es el producto que se obtiene calcinando la piedra caliza por debajo de la temperatura de descomposición del óxido de calcio. En ese estado se denomina cal viva (óxido de calcio) y si se apaga sometiéndola al tratamiento de agua, se le llama cal apagada (hidróxido de calcio).

### Variedades comerciales

#### Cal Viva

Material obtenido de la calcinación de la caliza que al desprender anhídrido carbónico, se transforma en óxido de calcio. La cal viva debe ser capaz de combinarse con el agua, para transformarse de óxido a hidróxido y una vez apagada (hidratada), se aplique en la construcción, principalmente en la elaboración del mortero de albañilería.

#### Cal hidratada

Se conoce con el nombre comercial de cal hidratada a la especie química de hidróxido de calcio, la cual es una base fuerte formada por el metal calcio unido a dos grupos hidróxidos. El óxido de calcio al combinarse con el agua se transforma en hidróxido de calcio.

#### Cal hidráulica

Cal compuesta principalmente de hidróxido de calcio, sílica (SiO<sub>2</sub>) y alúmina Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) o mezclas sintéticas de composición similar. Tiene la propiedad de fraguar y endurecer incluso debajo del agua.

## **Carbonato de calcio**

Es un producto que está constituido químicamente por CaCO<sub>3</sub>, el cual se extrae de rocas calizas.

### Variedades comerciales

#### Molido

El carbonato de calcio molido es el compuesto químico de fórmula CaCO<sub>3</sub>, obtenido por la molienda de la roca caliza.

#### Precipitado



El carbonato de calcio precipitado es el compuesto químico de fórmula  $\text{CaCO}_3$ , obtenido por la precipitación del calcio en forma de carbonato. Tiene menos impurezas, más brillo y morfología controlada, es usado como relleno y extensor en plástico, pintura, papel y adhesivos; así como en productos para aplicación en alimentos y farmacéutica. Otras aplicaciones en que puede usarse es en recubrimientos y elastómeros.

## **Cemento**

El cemento es un material aglutinante con finura similar al talco que tiene a la calizacomo materia prima base, formado por diversos cristales y vidrios que al mezclarse con el agua producen una jalea de hidrosilicatos de calcio, excelente pegadura capaz de unir fragmentos pétreos para formar un conglomerado moldeable, durable, resistente e impermeable a voluntad, adaptable a diversos usos.

### Variedades comerciales

Tipo I Cemento de “tipo general”, calificado para un amplio rango de usos, principalmente para la construcción.

Tipo II Cemento calificado para la construcción de concreto en general, el cual requiere moderada resistencia a los sulfatos y moderado calor de hidratación.

Tipo III Cemento desarrollado principalmente para usos de resistencia elevada.

Tipo IV Cemento desarrollado para usos en los que el bajo calor de hidratación es deseado en forma particular.

Tipo V Cemento desarrollado para usos que requieren alta resistencia a los sulfatos.

### Otros tipos de cemento son:

Cemento natural, fundido a más bajas temperaturas que el cemento portland y manufactura bajo especificaciones menos rígidas.

Cemento para pozos petroleros, diseñado para usarse en condiciones altas de temperatura y presión.

Cemento blanco, elaborado por materias primas con bajo contenido de hierro.

Cemento portland puzolánico, contiene una adición de material silíceo activo el cual se combina con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , liberado durante la hidratación del cemento.

Cemento plástico y a prueba de calcio, (predominantemente mono aluminato de calcio) para usos refractarios.

Cemento para albañilería, contiene tierra fina de caliza y otros ingredientes, usado para trabajos de albañilería.

Cemento portland de escoria de alto horno, producido por ciertas cantidades de esmerilado, escoria adecuada de alto horno con cemento clinker portland.

Cemento de escoria, hecho de escoria granulada de alto horno y cal hidratada.

#### **2.2.1.4.2 Reacción suelo-cal**

La adición de cal a un suelo con una fracción de partículas finas relevantemodifica su comportamiento por una conjunción de sus propiedades. En este apartado se describen los mecanismos que intervienen en este proceso, que se resume fundamentalmente en dos manifestaciones típicas:

- a) Una modificación de la textura del suelo; y
- b) Un incremento de su resistencia.

Estos hechos se producen en mayor o menor medida según el tipo de suelos, su granulometría y mineralogía, y el de la cal empleada, en función de su riqueza y actividad. Su justificación está en la alteración del estado natural de ambos materiales por las reacciones químicas que se producen en la interacción de sus estructuras.

No existe unanimidad entre la totalidad de los mecanismos que intervienen en la reacción entre la cal y las partículas arcillosas de un suelo, sin embargo, los esquemas más generalmente aceptados y que justifican el comportamiento final se mencionan a continuación.

##### Mecanismos de interacción de la cal sobre un suelo

En la mezcla de la cal con un suelo arcilloso se producen dos tipos de reacción que se pueden agrupar según sus manifestaciones en:

**a)** Una modificación “inmediata” de las condiciones de granulometría, textura y compacidad originada por:

- \* Intercambio de iones entre la arcilla y la cal
- \* Floculación de las partículas de arcilla
- \* Reducción de la cantidad de agua adsorbida por la arcilla

b) Una mejora de las características resistentes del suelo a medio y largoplazo, producida por:

#### Reacción puzolánica de cementación

\* Carbonatación

Una primera diferencia entre ambos grupos de mecanismos es, su carácter temporal, ya que las modificaciones de textura son casi inmediatas, mientras que las resistentes suelen conllevar un plazo mayor.

La segunda diferencia estriba en su generalización. Mientras que el primer grupo de modificaciones es aplicable a casi todos los tipos de suelos arcillosos, las mejoras de resistencia se producen en mayor o menor medida, o incluso no llegan a ocurrir, en función de la mineralogía y tipos de suelos.

Finalmente, la tercera gran diferencia es la necesidad de cal precisa para alcanzar los efectos. En la mayoría de los casos la frontera o delimitación a partir de la cual se inicia el segundo grupo de mecanismos es la cantidad de cal. Puede decirse que las primeras dosis de cal van destinadas a la modificación de la textura y granulometría, y que para mejorar las características resistentes es preciso superar esta primera proporción. En caso contrario, no existirá adición activa o cal que facilite dichas reacciones.

## **2.2.2 Tipos de puzolanas**

La norma ASTM 618-00 define a las puzolanas como “materiales silíceos o alúmino-silíceos quienes por sí solos poseen un valor cementante nulo o muy pequeño, sin embargo finamente molido y en presencia de humedad reacciona con el hidróxido cálcico (activador) a temperatura ambiente, dando lugar a una nueva formación de compuestos estables, poco solubles en el agua y que poseen características cementantes, es decir capaces de desarrollar resistencia por endurecimiento hidráulico.

Existen diferentes sistemas de clasificación para las puzolanas basados en distintos criterios. Sistemas según su composición química, según su composición mineralógica, según sus propiedades físicas, según su reactividad, pero el sistema más comúnmente utilizado es aquel que clasifica según su origen, natural o artificial.

### 2.2.2.1 Puzolanas naturales

Son principalmente rocas o tierras y abarcan dos grandes grupos:

Rocas volcánicas, donde la formación de vidrio amorfo se produce por fusión. Incluye principalmente las cenizas volcánicas y piedra pómez, aunque también se encuentran en este grupo la obsidiana, los tufos volcánicos, las andesitas, etc.

Rocas sedimentarias de origen animal o vegetal o tierras que contienen ópalos, entre las que se encuentran la roca sílice, las diatomitas, las pizarras y algunas arcillas.

Dentro de este grupo se encuentran aquellas de origen volcánico se encuentran entre las más reactivas, debido a su alto contenido en zeolitas. Las zeolitas son básicamente aluminosilicatos con espacios intermoleculares de entre 3 a 10 Å que contiene moléculas de agua en movimiento facilitando el intercambio iónico, fenómeno fundamental en la reacción puzolánica. Su composición básica consiste en aluminio, silicio, hidrógeno y oxígeno.

### 2.2.2.2 Puzolanas Artificiales

Se obtienen como subproductos de distintos procesos industriales y agrícolas. Existiendo una gran variedad en este grupo, y evidentemente se encuentra en pleno proceso de expansión debido a su amplio campo de investigación. Como ejemplo se puede citar las cenizas de combustible pulverizado (ceniza volante), la escoria en el alto horno, la arcilla cocida, la ceniza de cascara de arroz, la ceniza de hoja de maíz, la ceniza del bagazo de caña, etc.

Las puzolanas derivadas de residuos agrícolas son también otra fuente de puzolanas que pueden ser utilizadas en la elaboración de materiales cementantes. Al ser materiales de deshecho no requieren de consumos energéticos y no emiten CO<sub>2</sub> al medio ambiente.

Estudios realizados demuestran que los residuos de la industria azucarera, principalmente ceniza de bagazo de caña tienen actividad puzolánica, debido al alto contenido de sílice amorfa (Martirena, 1994). Sin embargo, la ceniza de bagazo de caña (CBC) puede reducir su actividad puzolánica debido a la presencia de carbón y material sin combustión (Martirena, 1998). La actividad puzolánica de la CBC depende de algunos parámetros tales como: el tamaño de las partículas, la temperatura de calcinación, su estructura amorfa y la composición química (Martirena, 1998; Frías, 2007; Cordeiro, 2009; Frías, et al. 2011).

Frías, et al. (2011) realizaron una investigación en donde se establece que la actividad puzolánica para la CBC de fondo es prácticamente nula y muy baja para la ceniza obtenida en el filtro con respecto a la CBC obtenida en laboratorio bajo condiciones controladas. La escasa actividad puzolánica mostrada por la CBC puede relacionarse a una posible contaminación del producto del desecho orgánico.

Cordeiro, et al. (2009) encontró que la temperatura de calcinación a 600°C es un parámetro importante para la producción de la CBC con actividad puzolánica ya que presenta sílice amorfa, un contenido bajo de carbón y alta superficie de área específica.

Ramírez-Alavez, et al. 2012 y Lima, et al. 2012, realizaron bloques de suelo y evaluaron las propiedades mecánicas de estos. Estos estudios concluyeron que las CBC presenta una alta actividad puzolánica y son viables para incorporarlas como adiciones activas.

La norma americana ASTM C 618 clasifica las puzolanas en tres grandes grupos, clase F, clase C y la clase N con sus características específicas como se muestra en la Tabla 2.2.

**Tabla 2.2** Clasificación de las puzolanas según la norma ASTM C 618

| Clase | Características  |
|-------|--|
| F     | Corresponde a cenizas volante procedentes de la quema de antracita o carbón bituminoso       |
| C     | Corresponde a cenizas volates procedentes de la quema de lignita o carbón sub-bituminoso     |
| N     | Corresponde a las puzolanas naturales, como tierras diatomeas, pizarras o cenizas volcánicas |

La norma ASTM C 618 contiene las características químicas y físicas de los tres grupos mencionados con anterioridad y se muestran en la Tabla 2.3.

**Tabla 2.3** Propiedades fisicoquímicas de las puzolanas de acuerdo a la ASTM-C-618

| Químicas  |       | F    | C    | N    |
|---|-------|------|------|------|
| Si <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | Min % | 70   | 50   | 70   |
| SO <sub>2</sub>   | Máx % | 5    | 5    | 4    |
| Contenido de humedad  | Máx % | 3    | 3    | 3    |
| Pérdida por ignición  | Máx % | 6    | 6    | 10   |
| Química opcional  |       |      |      |      |
| Disponibilidad de álcalis   | Máx % | 1.5  | 1.5  | 1.5  |
| Físicas   |       |      |      |      |
| Finura + malla 325  | Máx % | 34   | 34   | 34   |
| Actividad de fuerza / Cem   | Mín % | 75   | 75   | 75   |
| Índice de expansión   | Máx % | 105  | 105  | 115  |
| Requerimientos de densidad uniforme   | Máx % | 0.8  | 0.8  | 0.8  |
| Física opcionales   |       |      |      |      |
| Factor múltiple   | Máx % | 225  |      |      |
| Índice de contracción por secado  | Máx % | 0.03 | 0.03 | 0.03 |
| Requerimientos de demanda de la mezcla A.E  | Máx % | 20   | 20   | 20   |
| Control de ASR expansión, % de bajo cemento alcalino  | Máx % | 100  | 100  | 100  |
| Resistencia los sulfatos  |       |      |      |      |
| Exposición moderada de 6 mese   | Máx % | 0.10 | 0.10 | 0.10 |
| Alta exposición, 6 meses  | Máx % | 0.05 | 0.05 | 0.05 |

### 2.2.2.3 Reacción puzolánica

Una puzolana contiene silicio y aluminio, esto le da un carácter ácido y, por tanto una gran afinidad por la cal (tendencia a combinarse con la cal en presencia de agua a temperatura ambiente), además, la puzolana está compuesta de una fase vítrea en su mayor parte, siendo la fase cristalina muy pequeña, lo que hace que sean materiales de alta reactividad.

Las propiedades técnicas de los materiales con adiciones puzolánicas se derivan principalmente de tres características de la reacción puzolánica:

1.- Es una reacción lenta, como opuesta a la reacción de hidratación del cemento que es rápida, por lo tanto, la velocidad de liberación del calor y el desarrollo de resistencias serán procesos lentos.

2.- Es una reacción que consume hidróxido de calcio en vez de generarlo, lo que es importante para la durabilidad de las pastas hidratadas.

3.- Al producirse en un tiempo posterior los productos de reacción rellenan de forma muy eficiente los espacios capilares que quedan después de la hidratación de los componentes del cemento. Así se mejora la impermeabilidad y la resistencia mecánica del sistema (menor porosidad).

La reacción puzolánica consiste en la solubilización de los compuestos de sílice y alúmina amorfos o débilmente cristalizados en un medio altamente alcalino como el creado por una solución de hidróxido de calcio, generándose silicatos y aluminosilicatos, dicálcicos y tricálcicos similares a los obtenidos en el fraguado del cemento portland.

La denominada reacción puzolánica es principalmente la que se da entre el óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) o sílice, la cal o hidróxido de calcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , también conocida como portlandita) y el agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) para producir silicatos de calcio hidratados (CSH). Es una reacción equivalente a la que se da en el cemento portland y se obtiene un producto similar. Además de esta reacción se producen otras secundarias, como las que dan como resultado el aluminato de calcio ( $\text{C}_3\text{A}$ ).

Los factores que se deben considerar influyentes en la reacción puzolánica son:

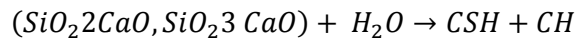
- ✓ Las fases activas de la puzolana y su naturaleza.
- ✓ Proporción de la puzolana en el cementante.
- ✓ Tiempo y tipo de curado
- ✓ Cal disponible para reaccionar.
- ✓ Temperatura de curado
- ✓ Área superficial de la puzolana.
- ✓ Relación  $a/mc^*$  de la mezcla.

\* $a/mc$  agua/material cementante

Esta reacción es irreversible y puede escribirse esquemáticamente del siguiente modo:



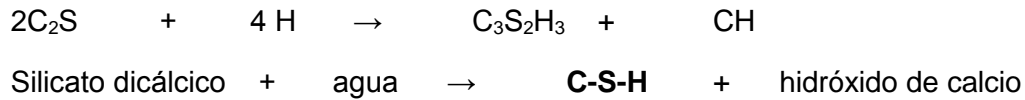
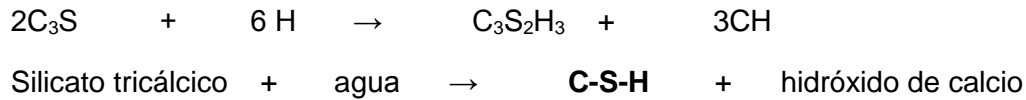
La reacción de hidratación del cemento portland puede simplificarse, sin tener en cuenta la estequiometría ni las fases aluminosas, de la siguiente manera:



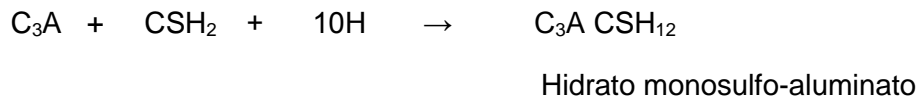
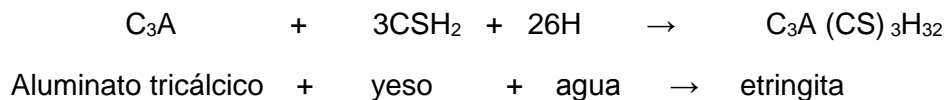
En esta ecuación (silicatos bicálcico y tricálcico son los componentes principales del cemento portland, y CSH y CH (hidróxido de calcio, CaOH) son los productos de la reacción. Mientras que el CSH podría definirse como el “pegamento” del cemento, y principalmente responsable de su resistencia y su impermeabilidad, el CH no tiene valor cementante y se disuelve fácilmente en medios agresivos. La principal aportación de este compuesto es la de mantener un ambiente alcalino (pH alto) que ayuda a proteger de la corrosión las armaduras en el cemento armado. La capacidad cementante de estos compuestos es debida, entre otras cosas, a su estructura atómica. El CSH posee una estructura altamente amorfa, con gran cantidad de ramificaciones que al entrecruzarse unas con otras forman un conjunto sólido, salpicado por partículas de CH, cristalinas, y que suponen puntos de ruptura del entramado amorfo, creando puntos débiles en la estructura global.

En la hidratación del cemento portland, los principales compuestos del cemento que reaccionan con agua para producir productos de reacción son silicato tricálcico (C<sub>3</sub>S), silicato dicálcico (C<sub>2</sub>S), aluminato tricálcico (C<sub>3</sub>A), y alúmina ferrita tetracálcica (C<sub>4</sub>AF). Los productos de hidratación de dos silicatos de calcio son similares y sólo se diferencian en la cantidad de hidróxido de calcio formado como se muestra a continuación:

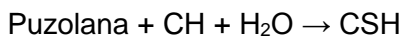




La reacción del C<sub>3</sub>A con agua es muy fácil y e implica reacciones con iones sulfatos suministrados por la disolución del yeso. Las reacciones pueden presentarse de la siguiente manera:



Por lo cual la reacción puzolánica tendría la siguiente forma:



Takemoto y Uchikawa (1980) proponen como mecanismo de reacción puzolánica una disolución controlada por difusión, y describen las reacciones que existen entre las fases de C<sub>3</sub>S y C<sub>3</sub>A y la puzolana. En el sistema C<sub>3</sub>S, el C-S-H formado precipita como hidratos de alta relación CA/Si sobre la superficie del grano de C<sub>3</sub>S. En la superficie de la partícula puzolánica el C-S-H, formado de la reacción con el CH, precipita como hidrato con baja relación CA/Si. Al contacto de la puzolana con agua se disuelven gradualmente iones de Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup>, que forman una capa amorfa sobre la superficie de la puzolana rica en Si y Al, aunque la composición varía según la puzolana.

Los iones de Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup> disueltos incrementan la concentración de OH<sup>-</sup> y aceleran la disolución de los iones SiO<sup>-4</sup> y Al O<sup>-2</sup>, que combinan con los iones de Ca<sup>2+</sup> disueltos para incrementar el espesor de la capa amorfa. Debido a la presión osmótica, la capa se hincha

gradualmente, dejando además un hueco entre la capa y las partículas de la puzolana. Cuando la presión osmótica rompe la capa, los iones  $\text{SiO}^{-4}$  y  $\text{Al O}^{-2}$  se incorporan en la solución de los poros del material, junto con los iones de  $\text{Ca}^{2+}$ , lo que tare como consecuencia la formación de hidratos C-H-S y aluminatos de calcio que se precipitan sobre la superficie de los hidratos de  $\text{C}_3\text{S}$ . Las puzolanas con bajo contenido de álcalis permiten la disolución de la capa amorfa de Si y Al, originando que los iones de  $\text{CA}^{2+}$  se muevan en el hueco anteriormente formado y se precipiten como hidratos de silicatos y aluminatos de calcio sobre la superficie de la partícula.

Para el caso del sistema  $\text{C}_3\text{A}$ -puzolana, en la presencia de hidróxido de calcio y yeso, la presencia de la puzolana acelera la hidratación del  $\text{C}_3\text{A}$  por la absorción de los iones  $\text{Ca}^{2+}$  de la fase líquida y por proveer sitios de precipitación para la etringita y otros hidratos. La reacción de este sistema es similar al sistema  $\text{C}_3\text{S}$ -puzolana explicada con anterioridad. La etringita, el monosulfoaluminato hidratado, los hidratos de aluminato de calcio e hidratos de silicato de calcio son formados sobre la superficie exterior de la capa fuera de las partículas de la puzolana o sobre la capa hidratada de la partícula de  $\text{C}_3\text{A}$ , dependiendo de la concentración de iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{SO}^{-2}$  en la solución.

El principal producto de la reacción puzolánica es la fase silicato de calcio hidratado (C-H-S), que es similar al producto de reacción del agua con el cemento portland y que contribuye a la resistencia mecánica de las pastas, especialmente en edades avanzadas de hidratación. Al igual que en las pastas de cemento Portland, en la reacción de hidratación del cemento mezclado con puzolanas, se pueden encontrar productos de la reacción muy similares a los encontrados en las pastas de cemento Portland sin puzolanas, la diferencia entre las fases encontradas involucra la variación en la reacción de su componente y su morfología. Los hidratos encontrados en la pasta endurecida según, Valdez, (2002) son:

- ✓ C-S-H silicato de calcio hidratado
- ✓  $\text{C}_2\text{ASH}_8$  hidrato de gelenita
- ✓  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  hidróxido de calcio
- ✓  $\text{CaCO}_3$  carbonato de calcio
- ✓  $\text{C}_3\text{ASO}_4\text{Ca}32\text{H}_2\text{O}$  Etringita
- ✓ Hidratos de aluminato de calcio
- ✓  $\text{C}_3\text{ASO}_4\text{Ca}12\text{H}_2\text{O}$  Monosulfoaluminato

En la Figura 2.7 se muestra un diagrama esquemático del mecanismo de hidratación del sistema silicato tricálcico ( $C_3S$ )-puzolana, se aprecia como el grano de  $C_3S$  a medida que se combina con el agua forma silicatos de calcio hidratado (C-S-H) y libera calcio. El grano de puzolana conforme absorbe agua libera álcalis y el hidróxido de calcio liberado por el  $C_3S$  reacciona con el  $SiO_2$  de la puzolana para conformar más compuestos de C-H-S y formar una estructura densa.

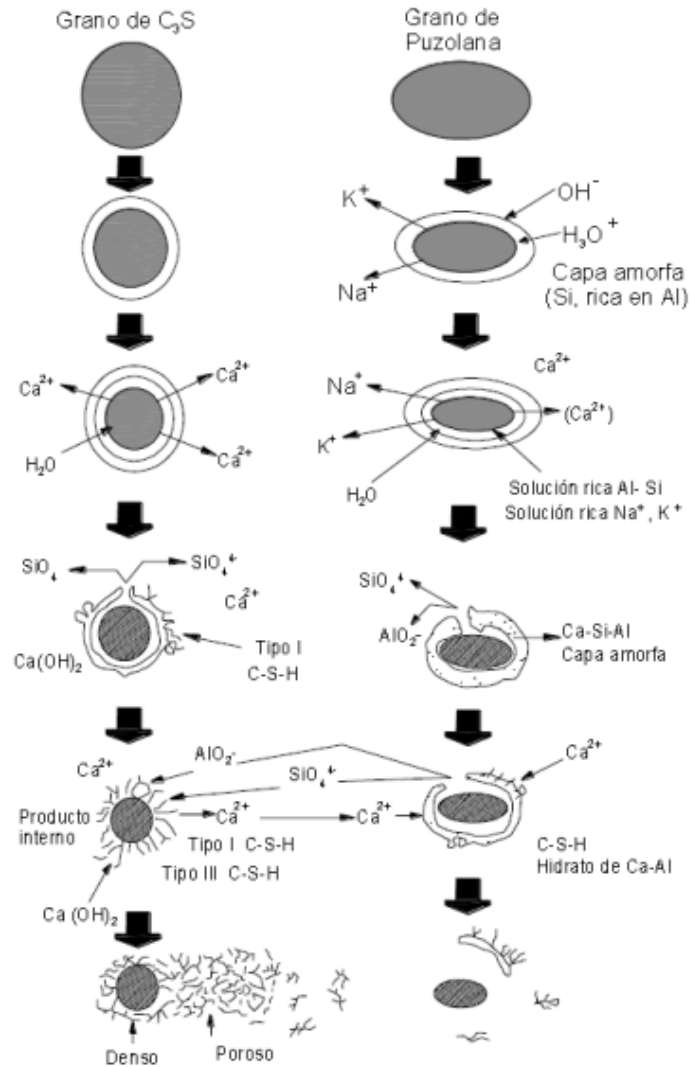
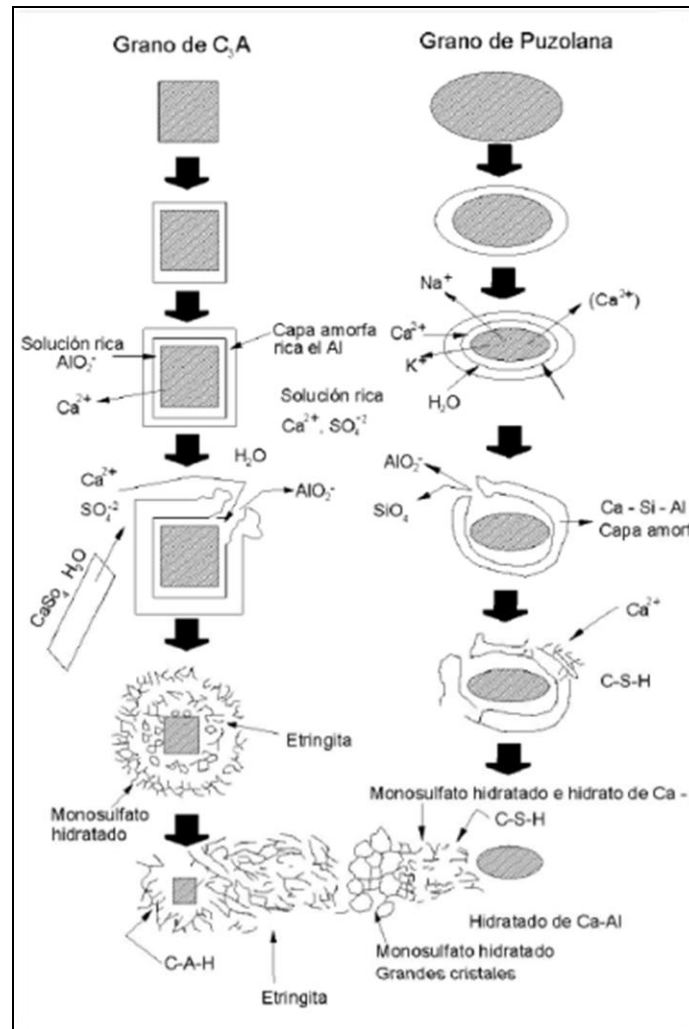


Figura 2.7 Mecanismo de hidratación de puzolanas

En el diagrama del mecanismo de hidratación de sistemas aluminato tricálcico ( $C_3A$ ) puzolana (Figura 2.8), se muestra como el grano de  $C_3A$  a medida que se disuelve en el agua el  $AlO_2^-$  se combina con el yeso para formar etringita y posteriormente aluminatos de

calcio hidratados (C-A-H). El grano de puzolana conforme absorbe agua libera álcalis para después formar C-S-H y monosulfato hidratado e hidrato de Ca-Al.



Fuente: Takemoto y Uchikawa, 1980

Figura 2.8 Hidratación en sistemas C<sub>3</sub>A puzolanas

El proceso de la reacción puzolánica normalmente se evalúa en términos de la disminución de la cal libre en el sistema o el aumento de la alúmina y sílice soluble en ácido. El término actividad puzolánica incluye dos parámetros importantes: La cantidad máxima de cal que una puzolana puede combinar y la velocidad con que tal combinación se produce.

Estos factores dependen de la naturaleza de las puzolanas y de la calidad de las fases activas. La heterogeneidad de las familias de puzolanas, así como la complejidad de los

fenómenos que ocurren durante la hidratación, no permiten que pueda definirse un modelo de actividad puzolánica y solo permiten la identificación de tendencias generales. Hay un acuerdo general en que la cantidad total de cal ligada depende esencialmente se lo siguiente (Lea y Desch, 2004):

- ✓ La naturaleza de las fases activas;
- ✓ Su composición química;
- ✓ Su contenido de SiO<sub>2</sub>;
- ✓ La relación cal/puzolana en la mezcla;
- ✓ Duración del curado.

La velocidad de combinación depende de:

- ✓ El área superficial específica de la puzolana;
- ✓ Relación agua/sólidos de la mezcla;
- ✓ Temperatura.

### **2.2.3 Estabilización mecánica**

Existen diferentes tipos de tecnologías de aglomeración de partículas en función de los fundamentos empleados en las unidades de operación (compactación, granulación, extrusión, briqueteado, pelletización, encapsulación, sinterización) (Bohnet, 2004).

Cuando la aglomeración se realiza fundamentalmente por agitación el proceso se conoce como granulación. Sin embargo si la fuerza impulsora es la presión, el proceso se define como compactación o extrusión según la intensidad de la presión aplicada (Perry, 2008).

Resulta más conveniente y efectivo el buscar la influencia de las variables de proceso en las propiedades del producto final granulado desde la óptica de la mecánica de sólidos.

La elección apropiada de los equipos de aglomeración se basa fundamentalmente en los siguientes aspectos:

- ✓ Las propiedades físicas y químicas de las materias primas.
- ✓ Los requerimientos y el uso final de los productos deseados.

La estabilización mecánica es el procedimiento de aplicar una fuerza mecánica al gránulo para eliminar espacios vacíos, aumentando así su densidad y en consecuencia, su capacidad de soporte y estabilidad entre otras propiedades (porosidad y área superficial).

### 2.2.3.1 Métodos de aglomeración

Existe una gran variedad de equipos para el aumento de tamaño. La selección del tiene que basarse en la calidad del producto deseado.

#### a) Métodos de volteo con agitación mecánica

En un proceso de granulación por volteo con agitación mecánica se introducen en un equipo los reactivos (partículas, ligantes, aditivos, etc) para que sean transformados y lograr formar un granulado

En un proceso de granulación mecánica las partículas se mantienen en movimiento, por agitación mecánica, excepto en el método por lecho fluidizado donde el aire es el agente que facilita la transferencia de materia entre el lecho de partículas y el ligante.

En la Figura 2.9 se muestra el rango operativo de equipos de granulación y de compactación. Las tensiones que se aplican en los distintos equipos son de diferentes magnitudes, tal como se puede observar en dicha figura. A los granuladores se les aplican tensiones medias a bajas (dada por la agitación), por eso producen gránulos de relativa baja densidad. La densidad de los sólidos compactados es mucho mayor.

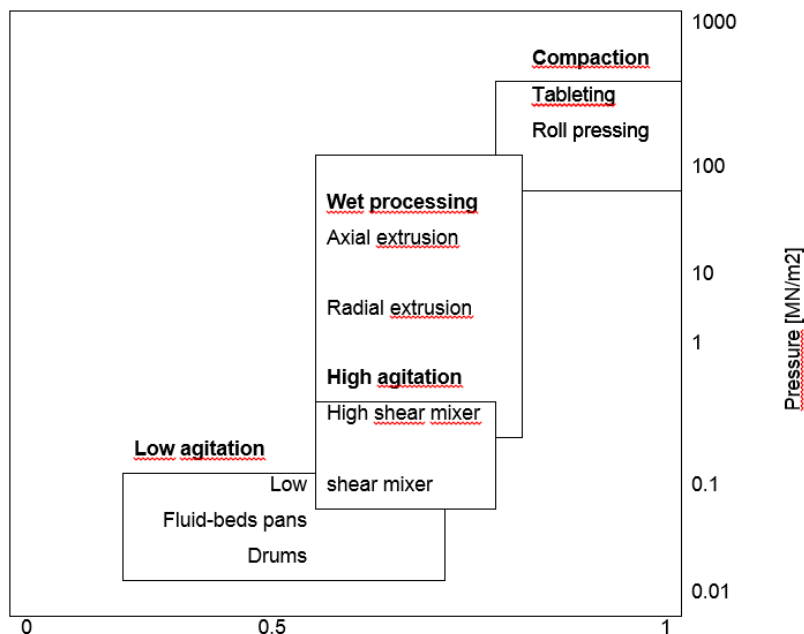


Figura 2.9 Densidad de los gránulos final de la tensión aplicada. Fuente: Litster et al., 2004.

En la Tabla 2.4 se comparan varios granuladores, los cuales se presentan de manera gráfica en la Figura 2.10.

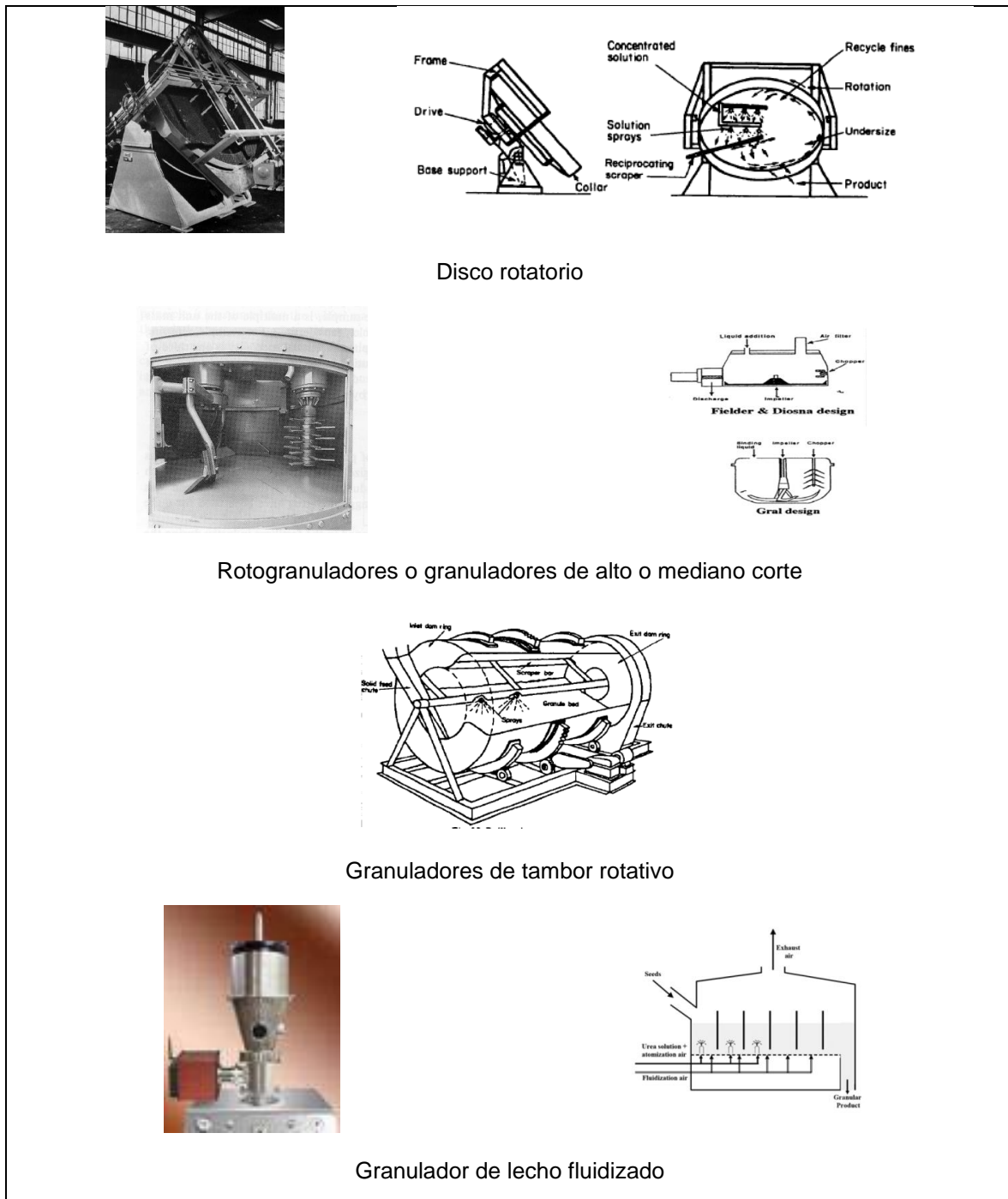


Figura 2.10 Tipos de granuladores industriales

**Tabla 2.4** Características de granuladores industriales

| Granulador                              | Tamaño de producto, mm | Densidad del gránulo                          | Escala de operación                         | Comentarios                             |
|---|------------------------|---|---|---|
| Disco rotatorio<br>Tambor rotario       | 0.5-20                 | Moderada                                      | 0.5-800 TPH                                 | Gránulos muy esféricos                  |
| Alto corte continuo<br>Alto corte batch | 0.1-2                  | Baja a alta<br><br>Alta                       | 50 TPH máx<br><br>500 kg                    | Pueden manejar materiales muy cohesivos |
| Lecho fluidizado                        | 0.1-3                  | Baja (aglomeración)<br><br>Moderada (coating) | Batch: 100-900kg<br><br>Continuo: 50-70 TPH | Muy buena para procesos de coating      |

b) Métodos de compactación mediante presión

En contraste con los métodos de granulación donde no se aplican fuerzas externas, en los métodos de compactación se utilizan fuerzas de presión sobre una masa de sólidos particulados, la cual es moldeada en forma y densificada; sin embargo no se requiere de aglutinantes. La tecnología de compactación es independiente de la distribución de tamaño de las partículas originales. Por esta razón, es un método muy versátil para aumentar el tamaño de partículas.

La compactación es llevada a cabo normalmente en dos etapas (en la Figura 2.11 se muestra el mecanismo de aumento de tamaño por presión):

1. La muestra se somete a baja presión para lograr un acomodamiento de las partículas. En esta etapa se disipa energía (las partículas se comportan de manera plástica).
2. En segundo término, se aumenta abruptamente la presión donde las partículas frágiles se rompen y las maleables se deforman plásticamente (disipan energía) y/o elásticamente (no disipan energía, tienen memoria).



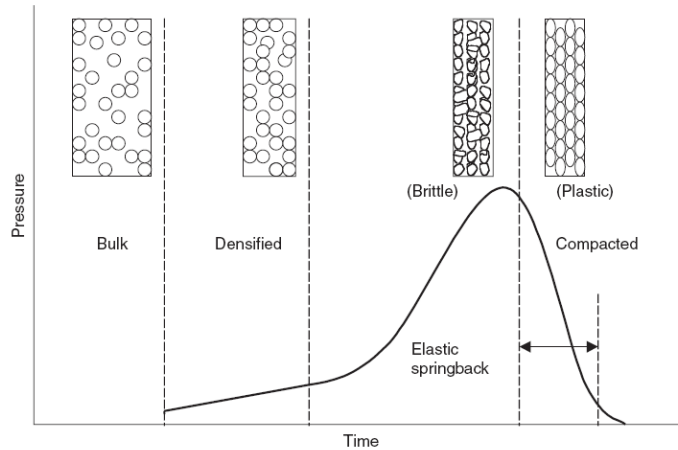


Figura 2.11 Mecanismos de formación de sólidos compactos por presión. Fuente: Ongulata (2005).

### c) Métodos alternativos

En granulación por métodos alternativos se incluyen distintas tecnologías como pueden ser la aglomeración mediante *spray-dryer*, métodos de mezcla con una elevada tasa de cizalla, métodos de aglomeración mediante sinterización, métodos de aglomeración mediante procesos de coagulación, etc.

Las bases teóricas en las que se fundamentan cada uno de estos métodos son totalmente diferentes por lo que resulta difícil su caracterización como anteriormente se hizo para los métodos por agitación y por presión.

Un ejemplo típico en la industria de fertilizantes nitrogenados son las **torres prill**, (aglomeración por evaporación súbita), donde se obtienen gránulos esféricos (Figura 2.12) de diámetro comprendido entre 1 y 2 mm



Figura 2.12 Distintos tamaños de gránulos de urea obtenidos mediante prilling. Fuente: TOYO Engineering Corporation

El fundamento de esta tecnología es la formación de gotas de un material en disolución que caen desde la parte superior de una torre y entran en contacto en contracorriente con aire a elevada temperatura.

### 2.2.3.2 Criterios de selección de un método de aglomeración

La selección del equipo tiene que basarse en la calidad del producto deseado. Sin embargo puede existir una serie de restricciones que afecten la selección de equipo, entre ellas:

- ✓ El estado en que se encuentra disponible el material que se desea granular (polvoseco, fundido, suspensión, solución acuosa, etc.).
- ✓ Necesidad de operar con un proceso seco debido a la sensibilidad del material a la humedad.
- ✓ Robustez del equipo para manejar alimentaciones con distribuciones de tamaño de partículas diferentes.
- ✓ Necesidad que opere en un ambiente cerrado debido al polvo que se genera durante el proceso.
- ✓ Integración del equipo con el resto de la planta, etc.

Por ello para la selección de un proceso de aglomeración, tal como se muestra en la Figura 2.13, se han de tener en cuenta de manera interactiva, tanto las propiedades fisicoquímicas, como las propiedades mecánicas de los materiales implicados y las condiciones de operación del proceso.



Figura 2.13 Interacción de factores en un proceso de peletización

Dada la gran variedad de procedimientos de granulación disponibles, las consideraciones a tener en cuenta para la elección de la tecnología más adecuada y la resolución del problema a resolver se presentan de forma general en la siguiente Tabla 2.5.

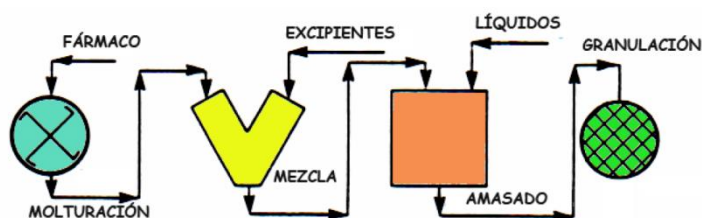
**Tabla 2.5** Variables a tener en cuenta en la elección del método de granulación

| Material   | Producto                           | Proceso                          |
|--|------------------------------------|----------------------------------|
| Distribución del tamaño de partícula   | Forma y tamaño del gránulo deseado | Operación continua o discontinua |
| Contenido de humedad   | Resistencia                        | Capacidad                        |
| Propiedades de enlace  | Porosidad                          | Operación en seco /húmedo        |
| Características especiales (porosidad, superficie específica, morfología, etc) | Solubilidad en agua                | Requerimientos energéticos       |
| Propiedades mecánicas  | Reactividad                        | Costos económicos                |
| Propiedades de flujo   | Compactación                       |                                  |

### 2.2.3.3 Ingeniería de Procesos

Tal y como se ha puesto de manifiesto en los apartados anteriores, en una operación de aglomeración, con independencia de la tecnología a emplear, la tarea más difícil es la de formar un núcleo estable debido a la presencia de un número muy reducido de puntos de coordinación en los aglomerados de pequeño tamaño. Dado que, tanto la masa de partículas, como sus núcleos no presentan un valor elevado, su energía cinética no es lo suficientemente grande como para causar una deformación microscópica en los puntos de contacto para favorecer el enlace.

Los métodos de agitación permiten obtener en primer término los llamados *aglomerados verdes* que presentan fuerzas de cohesión débiles y una humedad relativa alta enlazados mediante tensión superficial y fuerzas de capilaridad proporcionadas por el ligante líquido. Por esta razón, este tipo de métodos de granulación (Figura 2.14) requieren diversos post-tratamientos de acondicionamiento final del gránulo. Entre dichas etapas destacan las de secado, enfriamiento, molienda, doble tamizado, pulido, recirculación del material fino, antiapelmazantes o sustancias de recubrimiento



## Granulación con líquidos

Figura 2.14 Diagrama de flujo de un proceso de granulación

Todas estas etapas hacen que en ocasiones esta tecnología resulte poco atractiva desde el punto de vista económico a pesar de que en los métodos de agitación las etapas de reciclado están siempre presentes y las pérdidas resultan mínimas.

Elaboración industrial de granulados con líquidos .convencional

La elaboración convencional de granulados con líquidos a escala industrial, precisa de varias etapas realizadas sucesivamente y con instrumentación diferenciada.

Su característica esencial se encuentra en la operación de granulación, que se efectúa en una granuladora de húmedos.

Las operaciones que se consideran son (Figura 2.15):

- ✓ Mezclado
- ✓ Amasado
- ✓ Granulación
- ✓ Desecación
- ✓ Granulación-tamizado

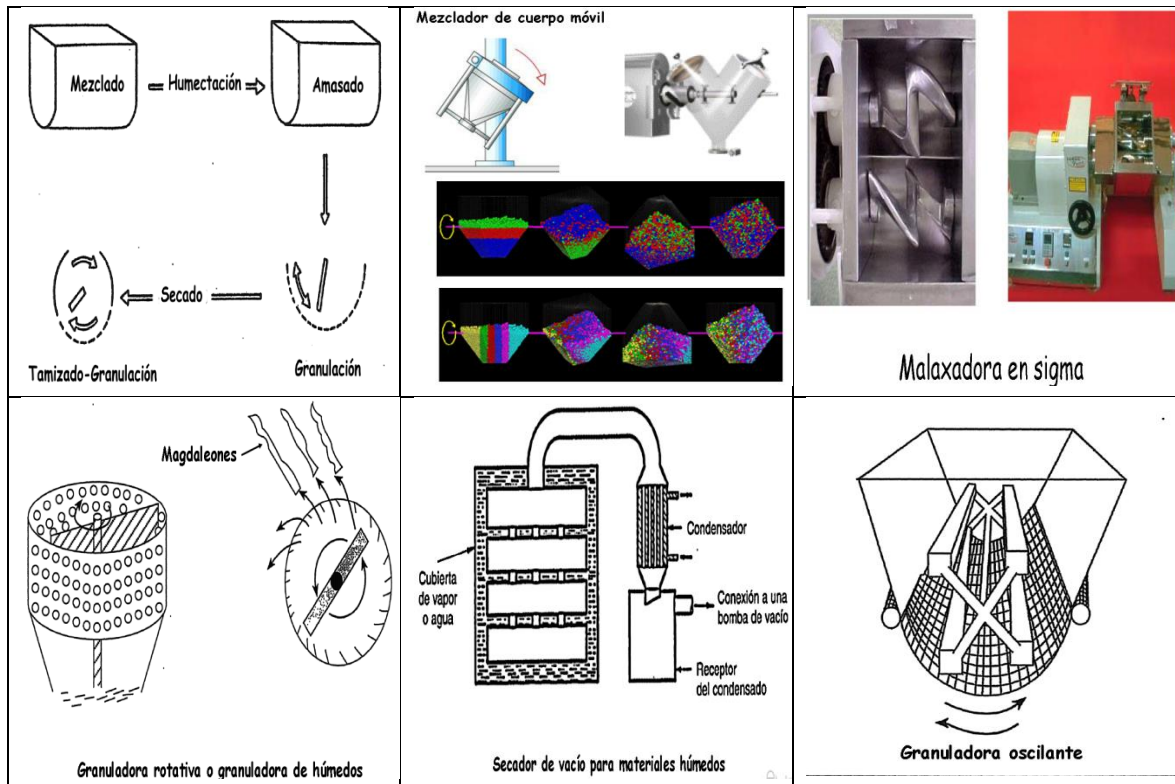


Figura 2.15 Ingeniería del proceso operaciones de la producción de gránulos

Cabe señalar que a pesar de importantes avances en los estudios fundamentales sobre los mecanismos de granulación en la última década, los modelos macroscópicos hasta la fecha no dan un buen ajuste a los datos de la planta, y físicamente modelos granulación apenas se aplican en la planta de industrial.

El estado actual de la investigación de granulación muestra claramente que existe una brecha notable en el conocimiento entre los estudios a nivel microscópico y modelos a escala de planta. En consecuencia, el futuro trabajo de investigación debe centrarse en la construcción de un puente para unir estas dos áreas individuales a través del desarrollo de modelos de nivel mesoscópico (Wang, 2002).

#### 2.2.3.4 Producción de pellets por el principio de rodadura

Cada una de estas aplicaciones de aumento de tamaño, tiene características únicas en lo que se refiere a las propiedades de uso final requeridas del material aglomerado. Como resultado, las diferentes industrias han impulsado y centrado en aspectos particulares de la tecnología de la ampliación de tamaño (Kapur, 1978; Sastry., 1993). La importancia del

tamaño de gránulos que se controla la permeabilidad (Hinkley, 1994), su composición físico-química (Sastry, 1997) dispersabilidad, la fuerza, la estabilidad física y química con el tiempo, la liberación y actividad biológica (Ennis 1996).

Por lo tanto, las características de uso final pueden tener un óptimo valor; por ejemplo, gránulos deben ser lo suficientemente fuerte como para sobrevivir transporte y la manipulación, pero lo suficientemente débil como para no degradar el rendimiento de formación de comprimidos. De igual importancia son porosidad del gránulo, o porosidad, y estructura del gránulo.

Considerando todas estas características técnicas del proceso de granulación se propone la producción de pellets en dos fases, la producción del núcleo u gránulo verde y posteriormente su crecimiento y consolidación en un disco giratorio, que está funcionando bajo el principio de rodadura, el cual consiste en:

Cuando un sólido rota a la vez que se traslada describe el movimiento con respecto a un sistema referencial inercia, es algo difícil, pero que se simplifica si el sólido realiza lo que se conoce como rodadura, es decir, que gira sin deslizar, en este caso que existe una condición de ligadura que relaciona la velocidad con la que se traslada el centro de masa y la velocidad angular de rotación del sólido. En una rodadura el punto de apoyo del sólido no sufre desplazamiento con respecto al suelo, o lo que es lo mismo esta instantáneamente, en reposo (Martin-Blass, 2013).

Supongamos una esfera apoyada en el suelo. Para que ruede debe haber una fuerza que haga momento con respecto al centro de masa, según la ecuación de la dinámica de rotación (Huang, 1983), por ejemplo, una fuerza de rozamiento, ya que ni la normal ni el peso ejercen un momento con respecto al centro de masa.

Para que la esfera ruede sin deslizar, el desplazamiento del centro de masa debe coincidir con el arco  $s$  correspondiente al ángulo girado, según se aprecia en la Figura 2.16

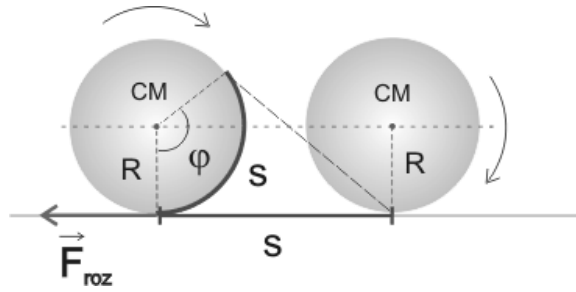


Figura. 2.16 Rotación sin deslizamiento

La velocidad con la que se traslada el centro de masa será la derivada con respecto al tiempo de dicho desplazamiento:

$$v_{CM} = \frac{ds}{dt} = \frac{(R\varphi)}{dt} = R \frac{d\varphi}{dt}$$

Puesto que la variación del ángulo girado es la velocidad angular de rotación  $\omega$ , se tiene finalmente que:

$$v_{CM} = R\omega$$

Esta expresión es la condición de rodadura y nos da la relación que debe haber entre la velocidad de traslación del centro de masa y la velocidad angular de rotación para que el sólido ruede sin deslizar.

#### 2.2.3.4.1 Fuerza de rozamiento en una rodadura

El movimiento de rodadura de un sólido rígido se puede descomponer en un movimiento de rotación con respecto a un eje que pase por el centro de masa y un movimiento de traslación (Figura 2.17). En la rotación las partículas del borde describen un movimiento circular con una velocidad lineal  $v = R\omega$  con respecto al centro de masa; a su vez éste se traslada con una velocidad  $v_{CM} = R\omega$  con respecto al suelo (condición de rodadura). Luego la velocidad del punto de apoyo con respecto al suelo es nula, ya que se cancelan ambas, lo que confirma que no se produce deslizamiento.

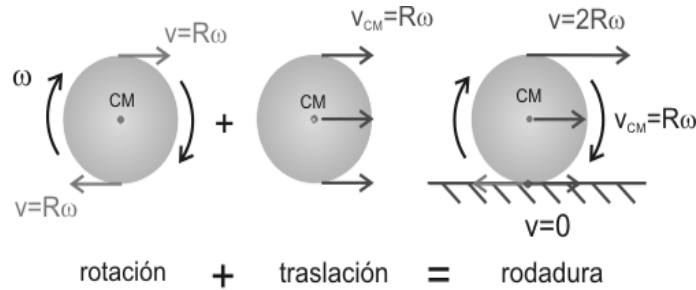


Figura 2.17 Representación gráfica del Principio de rodadura

Es importante destacar que hasta que no empiece el movimiento de un cuerpo sobre el otro el valor de la fuerza de rozamiento viene determinado por la segunda ley de Newton, es decir no tiene un valor fijo, pero siempre será menor que el coeficiente de rozamiento estático. El instante en el que se vence esa resistencia al movimiento, la fuerza de rozamiento toma un valor máximo y cuando ya está en movimiento vale el coeficiente de rozamiento dinámico.

## 2.2.4 Porosidad

En transferencia de masa se suelen hacer una serie de suposiciones como que las superficies son lisas y no porosas y que también tienen una forma perfectamente definida. Sin embargo, esto no es totalmente cierto ya que si tomamos un catalizador vemos que es necesario aumentar la velocidad de una reacción, es por ello que la superficie de estos suele ser porosa. Es por ello que se debe hacer una serie de consideraciones:

- La materia no posee una superficie homogénea
- Los poros no son rectos ni cilíndricos, poseen una serie de caminos tortuosos con interconexiones.
- Los poros poseen un área transversal variable.

La porosidad  $\epsilon$  del granulo lo definimos como el volumen del espacio hueco sobre el volumen total (huecos más sólidos), (Scott, 2001).

En algunos trabajos se ha determinado el coeficiente molecular por métodos electroquímicos y simulaciones realizadas por medio de elemento finito (Newton.2004)



El creciente interés por conocer la estructura de los cuerpos porosos, conduce al uso de métodos como la microscopía electrónica de barrido que permiten apreciar con mayor facilidad las texturas y objetos en tres dimensiones que se hayan pulverizado.

Este instrumento permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Con él se pueden observar los aspectos morfológicos de zonas microscópicas.

Aplicando la teoría anteriormente descrita se llega a la conclusión que en función de los materiales granulares empleados y proceso de compactación nos va a dar como resultado diferentes porcentajes de porosidad, así como el área superficial del pellet.

### 2.2.4.1 Tipos de poros

La superficie de los sólidos es una región singular, que es responsable o al menos condiciona muchas de sus propiedades. Los átomos que se encuentran en ella no tienen las fuerzas de cohesión compensadas, como ocurre en los átomos situados en el seno del sólido, tal y como se demuestra en la Figura 2.18, que es, en definitiva, responsable de las propiedades de adsorción de los sólidos.

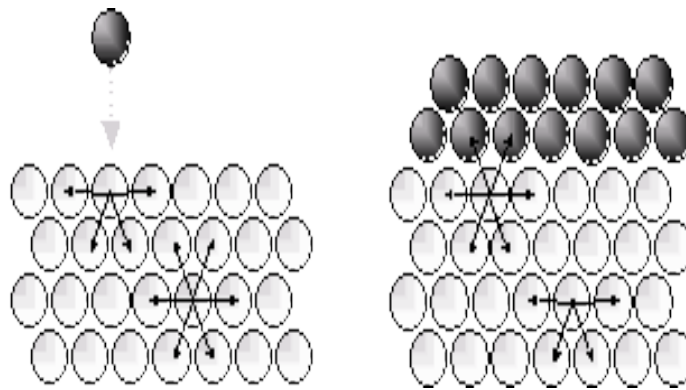


Figura 2.18 Esquema de las fuerzas de cohesión en un sólido y en un sólido con un gas adsorbido

Existen dos tipos de adsorción:

- i) Fisisorción
- ii) Quimisorción

La diferencia fundamental entre ambas es que en el caso de la fisisorción la especie adsorbida (fisisorbida) conserva su naturaleza química mientras que durante la quimisorción la especie adsorbida (quimisorbida) sufre una transformación más o menos intensa para dar lugar a una especie distinta. Como consecuencia existen otras diferencias tales como i) que en la fisisorción, el gas se adsorbe formando capa sucesivas (adsorción en multicapas) mientras que en el caso de la quimisorción, y debido al enlace químico que existe entre la superficie del sólido y el gas adsorbido, la adsorción queda restringida a una monocapa, ii) el hecho de que en la quimisorción ocurra una transformación química origina que la energía de adsorción sea importante, pudiendo alcanzar valores similares a las energías de reacción.

### **Caracterización de la textura porosa**

En la mayoría de los sólidos la superficie no es totalmente plana. Es más, en el caso de los sólidos porosos, la adsorción ocurre fundamentalmente en los poros. La IUPAC reconoce tres tipos de poros atendiendo a su tamaño (Sing, 1985). Si son mayores de 50 nm se conocen como macroporos, si su diámetro está comprendido entre 2 y 50 nm se trata de mesoporos y si son menores de 2 nm, como es el caso de los poros de las zeolitas, son microporos.

En la Figura 2.19 se representa el potencial de adsorción en función de la distancia en una superficie plana y en dos poros, uno más estrecho que otro. Observamos que cuando la distancia entre dos superficies es suficientemente corta, los potenciales de adsorción se suman, de forma que una molécula situada en el interior del poro se ve atraída por toda la superficie del poro aumentando la fuerza con la que se ve atraída. Es decir, a medida que disminuye el tamaño del poro más profundo se hace el pozo de potencial.

En el caso de que el poro sea suficientemente ancho las moléculas se irán adsorbiendo formando una monocapa a una distancia determinada de la superficie (distancia de adsorción), tal y como se muestra en la Figura 2.19b. Posteriormente, y a medida que aumenta la cantidad adsorbida el adsorbato se ordena en capas sucesivas (llenado en

multicapas). Este proceso se conoce como condensación capilar, que es característica de la adsorción en mesoporos, y está adecuadamente descrita por la ecuación de Kelvin, que en el caso de poros cilíndricos, puede escribirse de la forma (Gregg, 1968):

$$\ln(P/P_0) = -\frac{2V\gamma}{RT_r} \cos(\phi)$$

Donde:

V y g son respectivamente el volumen molar y la tensión superficial del adsorbato, r el tamaño de poro del adsorbente

f el ángulo de contacto entre el adsorbato y el adsorbente, que en general se supone igual a cero.

Cuando el tamaño del poro disminuye se produce un incremento significativo del potencial de adsorción, ocasionado por el solapamiento de los potenciales de las paredes del poro, tal y como se observa en la Figura 2.9c. Así, para un mismo adsorbato, la interacción con las paredes del poro es mayor cuanto menor es el tamaño del poro, y por tanto, mejor el confinamiento de la molécula adsorbida.

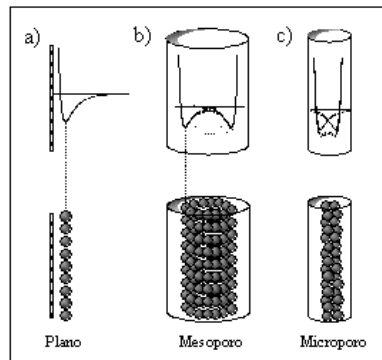


Figura2.19. Esquema de la adsorción física en a) una superficie plana, b) un mesoporo y c) un microporo

La cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada para distintas presiones relativas de gas se conoce como isoterma de adsorción. Las isotermas de adsorción son muy útiles para la caracterización de sólidos porosos. La IUPAC reconoce 6 tipos de isotermas de adsorción (Sing, 1985). En la Figura 2.20 se muestra un esquema de cada una de ellas.

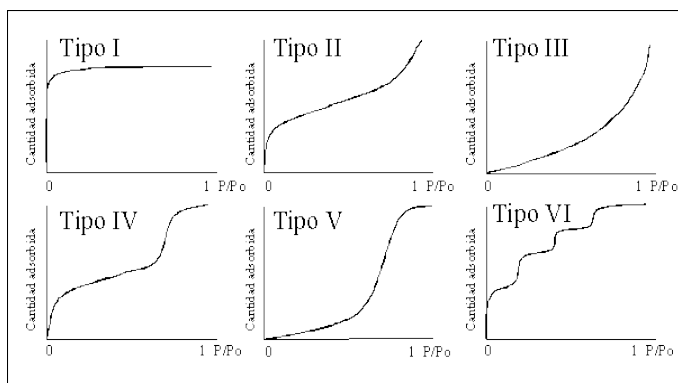


Figura 2.20 Representación esquemática de los seis tipos de isothermas de adsorción.

La isoterma tipo I se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas bajas y es la que muestran los sólidos microporosos. La isoterma tipo II es característica de sólidos macroporosos o no porosos, tales como negros de carbón. La isoterma tipo III ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja. Este tipo de isoterma se ha observado en adsorción de agua en negros de carbón grafitizados. La isoterma tipo IV es característica de sólidos mesoporosos. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas. La isoterma tipo V, al igual que la isoterma tipo III es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico. La isoterma tipo VI es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme. Este tipo de isoterma se ha observado en la adsorción de gases nobles en carbón grafitizado.

Dentro de estos seis tipos de isothermas la isoterma tipo I, se caracteriza por el hecho de que toda la adsorción ocurre a presiones relativas bajas, mostrando un gran aumento en la cantidad de gas adsorbido al principio de la isoterma y posteriormente un gran rango de presiones relativas en el que no se produce adsorción. En los microporos, donde el potencial de adsorción es mayor debido al solapamiento entre los potenciales de paredes opuestas (Figura 18), la presión relativa necesaria para producir la adsorción es pequeña. El hecho de que una vez llenados los microporos el sólido no sea capaz de adsorber más gas (parte horizontal de la isoterma) nos indica que no existe adsorción en multicapas tal y como ocurre para poros más anchos.

## 2.2.5 Consideraciones biológicas de los nematodos entomopatógenos

### 2.2.5.1 Ciclo biológico de los nematodos entomopatógenos

#### (*Steinernema glaseri*)

La mayoría de los nematodos tienen ciclos de vida simples y se caracterizan 3 estados: huevo, juvenil (estado inmaduro de nematodos llamados juveniles y para evitar la confusión con estados larvales de insectos), y adultos, como se muestra en la Figura 2.11. En un ciclo de vida simple, la hembra deposita sus huevos apareadas en el medio ambiente y el juvenil por lo general sufre una muda en el huevo y emerge como una segunda etapa juvenil. La mayoría de las especies de nematodos mudan cuatro veces antes de convertirse en adultos. Estas mudas pueden ocurrir en el huevo, libre en el medio ambiente, o en el insecto huésped. Algunos nematodos insecto tiene una etapa resistente llamado el “juvenil dauer” o “dauer”. El juvenil dauer es el nematodo del tercer estadio, por lo general se observa en la segunda etapa de la cutícula y ocurre comúnmente en las rhabditids. Muchos (de vida libre) nematodos no producen juveniles infectivos. Nematodos inmaduros son como los adultos en apariencia y estructura, y por lo tanto su desarrollo es análogo al insecto *ametabolous*. La mayoría de los nematodos son amphigonus (macho y hembra son individuos separados) y el apareamiento se requiere para producir descendencia.

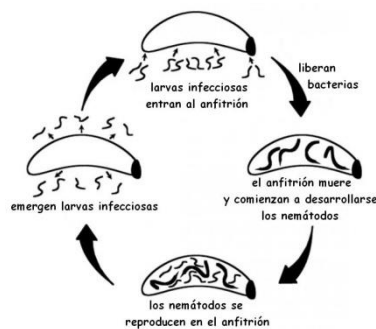


Figura 2.21 Ciclo biológico de los NEP

## 2.2.5.2 Tipos de Nematodos entomopatógenos

Los nematodos entomopatógenos más importantes en el control biológico de plagas corresponden a las familias Steinernematidae y Heterorhabditidae, cuyos miembros están mutualísticamente asociados con bacterias de los géneros Xenorhabdus y Photorhabdus que ocasionan septicemia y otros tipos de afecciones letales en sus hospederos (Boemare, 1996).

Entre las características que hacen de éste un grupo promisorio de controladores biológicos pueden destacarse las siguientes: Alta virulencia y rápida acción al matar al hospedero, el tercer estado o juvenil infectivo no se alimenta y está morfológica y fisiológicamente adaptado para sobrevivir por largos períodos en el suelo en ausencia de su hospedero, alto potencial reproductivo y muestran respuesta numérica con respecto al hospedero, pueden criarse masivamente en laboratorio, tienen un amplio rango de acción, aunque algunos son muy poco específicos, alta resistencia a productos químicos, tanto los nematodos entomopatógenos como sus bacterias, son inocuos para humanos y animales domésticos, no causan daño a las plantas por ser específicos para insectos, algunas especies se pueden reproducir sin la presencia del macho, y están exentos de registro para su comercialización en Europa y Estados Unidos (Klein 1990; Kaya 1993; Kaya y Gaugler 1993; Georgis y Manweiler 1994).

La diferencia entre las familias Heterorhabditidae y Steinernematidae se puede reconocer por ciertos caracteres morfológicos evidentes, en su fase juvenil del tercer estadio (J3), como es la presencia de un diente o esclerotización en la cabeza, más o menos marcado en los Heterorhabditidae y ausente en los Steinernematidae (INRA, 1996).

Los nematodos tienen forma de gusano, muchas veces microscópicos. Pueden variar desde 2 hasta 10 mm (hembras) y de 0,1 -0,9 mm (machos).

## 2.2.5.3 Condiciones edafológicas

### 2.2.5.3.1 El medio ambiente del suelo

El suelo es un sistema dinámico que corresponde a los cambios ambientales y al abastecimiento de energías (Moore et al., 1998) donde las relaciones ecológicas entre los organismos están influenciadas por su estructura (Elliot y Coleman, 1998). La mayoría de las investigaciones sobre los efectos en el control biológico ha sido concerniente con la

textura del suelo. Las partículas de tamaño pequeño y la textura fina del suelo, pueden impedir el movimiento de los organismos e incrementar la distancia de traslado desde un punto a otro.

La importancia de la textura y estructura del suelo, debido a que determina las frecuencias de los diferentes tamaños de poros. Puesto que, la mayoría de los poros en una arcilla no estructurada son de 20µm en diámetro. Consecuentemente, hasta cuando el suelo está saturado, los organismos dependen de la movilidad en poros más grandes que 20µm serán inmóviles en arcillas, porque los poros de tamaño adecuado son infrecuentes en suelos de textura fina (Wood, 1989)

### **2.2.5.3.2 El pH del suelo**

El suelo es un sistema heterogéneo y el pH de los micrositios puede variar considerablemente del promedio de la masa de suelo. El pH de la solución de suelo puede afectar el control biológico. Los suelos ácidos con niveles de pH arriba de 4.0 limitan la infección de *Cephalia abietis* por *S.kraussei* (Fisher y Führer, 1990). En suelos franco arenosos el pH entre 4, 6,8 y 10, la supervivencia y retención de la infectividad de *S. carpocapsae* y *S. glaseri* fue mayor a pH de 8. La supervivencia de ambas especies disminuye agudamente después de una semana a un pH de 10. Georgis y Poinar (1983) reportan que *S carpocapsae* penetra en arena de sílica pura a una profundidad de 10cm y recorre el franco arenoso para infectar pupas, pero el porcentaje de penetración disminuye cuando los porcentajes de arcilla y limo aumentan.

### **2.2.5.3.3 Aireación del suelo**

Los nematodos son organismos aerobios y la disponibilidad baja de oxígeno puede reducir su supervivencia (Evans y Perry, 1979; Wharton, 1986). El promedio de este elemento en el aire atmosférico es de 21% y en la capa arable del suelo 20.3%. Bajo condiciones extremas en la capa arable ha sido reportado más bajo del 15%. La aireación es dependiente de la fracción de los poros llenos de aire y los poros macroscópicos que drena rápidamente. Por lo tanto, la falta de oxígeno limita la actividad biológica a bajos potenciales de agua. Sin embargo, muchos de los poros en potenciales altos de agua están llenos y pueden hacerse limitante. También los organismos agregados en suelos de textura fina pueden ser adversamente afectados por localizadas condiciones anaerobiosis

(Barbercheck, 1992). En un estudio de supervivencia e infectividad de especies de steinernmatidos en suelo franco arenoso a concentraciones de oxígeno entre 1-20%, la supervivencia disminuyó significativamente del 20 al 1%. La patogenicidad de los nematodos no fue reportada a concentraciones de 1,5, o 10% después de 2 semanas o a 20% después de 16 meses (Kung et al, 1990b).

Los *steinernematidos* y *heterorhaditidos* pueden sobrevivir a <97% RH en un estado inactivo y se comprueba que la desecación ocurre ligeramente (Womersly, 1990).

#### **2.2.5.3.4 Humedad del suelo**

Kaya (1990) describe como la humedad del suelo tiene un gran impacto sobre la capacidad de búsqueda del hospedero y la actividad infectiva de los nematodos entomopatógenos, como lo hacen la temperatura y textura del suelo, y destaca que la humedad, es un factor central que afecta la actividad del nematodo en el suelo y la variabilidad en el control de la eficacia es atribuida a la ineficiencia de la humedad del suelo (Lewis y Raun, 1978, Kain et al, 1981, Gaugler et al., 1994)., sin embargo, conforme la humedad incrementa el llenado del aire de los poros de los espacios, en los poros disminuye y la respiración es inhibida. En suelos mojados o saturados, el movimiento de los nematodos puede ser restringido debido a la poca tensión superficial necesariamente forzosa para el movimiento (Wallace, 1971). El desplazamiento en suelos secos también puede ser restringido debido a que los nematodos se vuelven quiescentes o anhidrobióticos (Womersley, 1990).

Shetlar et al. (1988) reporta que 0.64cm de riego después de la aplicación, fue necesario para el movimiento y establecimiento de los nematodos y deberá ser aumentada cuando son aplicados en el riego, antes y después de los tratamientos (Downing, 1994).

#### **2.2.5.4 Tolerancia a la desecación**

La temperatura es un factor ambiental de gran significado biológico. La gran mayoría de los organismos son ectotérmicos y la temperatura ambiental establece la temperatura de los organismos. Como un factor ambiental, la temperatura es variable en tiempo y espacio.

Los reportes han indicado que los steinernematidos y heterorhaditidos pueden persistir de 2-3 semanas en suelos secos (Kaya, 1990; Kung et al., 1990a). Womersley (1990) plantea que ambos géneros son exclusivamente de los mejores quiescentes anhidrobiontes.



Warton (1986) destaca que las temperaturas altas (aprox. 32°C) tienen un efecto adverso sobre la reproducción, desarrollo y supervivencia de muchos organismos, incluyendo los nematodos (Zervos et al., 1991; Grewal et al., 1994). La variación entre las especies de nematodos entomopatógenos para la tolerancia a la temperatura ha sido reportada (Griffin y Downes, 1991; Kung et al., 1991; Wrigth, 1992; Grewal et al., 1993a). Molyneux (1986) señala que los steinernematidos fueron más activos a bajas temperaturas que los heterorhabditios y en consecuencia fueron de origen templado.

Ha sido observado que los límites de temperatura para la infectividad y desarrollo de *H.bacterophora* y *S anomali*, así como para la reproducción de otras especies como *S. glaseri* y *riobrave* (Ruiz-Vega, 2011), fueron aumentadas seguidas de subcultivos a temperaturas altas o bajas más que de los cultivos de inventarios (Grewal et al., 1996). El uso de cepas de nematodos con capacidad de supervivencia aumentada en condiciones ambientales extremas, puede incrementar la eficacia de los nematodos cuando son aplicados en el campo (Ruiz-Vega, 2011). La eficacia de nematodos nativos en nuevos agroecosistemas, deberá afectar fuertemente su capacidad para resistir las condiciones ambientales o las cepas nativas pueden ser seleccionadas por su alta susceptibilidad a un ambiente estresante, como resultado de una selección y adaptación genética a un ambiente nuevo.

## **2.2.6 Técnicas de caracterización de los materiales**

La caracterización de un material se refiere al establecimiento de las características de un material determinado a partir del estudio de sus propiedades físicas, químicas, estructurales, etc.

Para ello existen diversas técnicas de caracterización, de acuerdo al interés de que se tenga del material. Una vez conocidas las características del material puede establecerse la naturaleza del mismo, así como sus posibles aplicaciones.

### **2.2.6.1 Composición Química por Emisión atómica con fuente plasma acoplado Inductivamente (ICP)**

En este tipo de técnica, la precisión y exactitud del método atómico depende de las etapas críticas de atomización y del método de introducción de la muestra en la zona de atomización. La introducción de la muestra ha sido considerada como el “talón de Aquiles”

de la espectrometría ya que, en muchos casos es la etapa limitante de los límites de detección de las medidas espectrométricas atómicas.

Por definición, un plasma es una mezcla gaseosa conductora de la electricidad que contiene una concentración significativa de cationes y electrones. En el plasma de argón empleado frecuentemente en los análisis de emisión, los iones de argón y los electrones son las principales muestras conductoras, aunque los cationes de la muestra también estén presentes en menor cantidad.

En la figura 2.22, se muestra un esquema de una fuente típica de plasma de acoplamiento inductivo denominada antorcha. Consiste en tres tubos concéntricos de cuarzo a través de los cuales fluyen corrientes de argón. Dependiendo del diseño de la antorcha, la velocidad de consumo de argón es de 5 a 20 l/min. El diámetro del tubo más grande es de Aproximadamente 2.5cm. La ionización del argón que fluye se inicia por medio de una chispa que proviene de una bobina Tesla. Los iones resultantes y sus electrones asociados interactúan entonces con el campo magnético oscilante (indicado como H en la Fig. 2.22) producido por la bobina de inducción. Esta interacción hace que los iones y electrones dentro de la bobina se muevan en trayectorias circulares, representadas en la Figura 2.22, el calentamiento óhmico es consecuencia de la resistencia que presentan los iones y electrones a este movimiento.

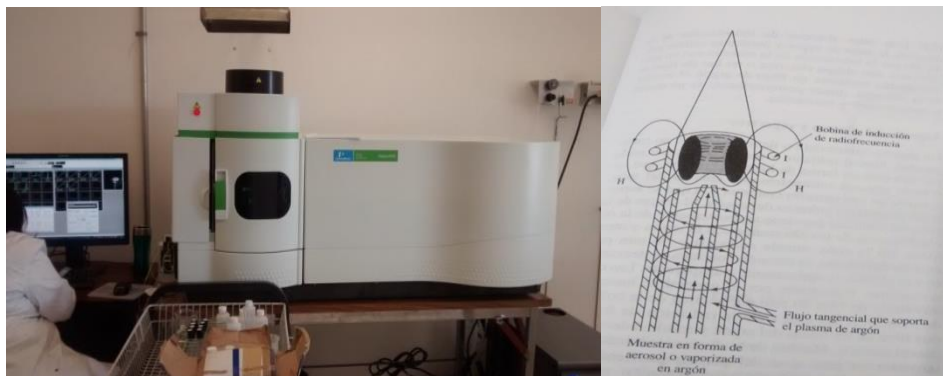


Figura 2.22 a) Típica fuente de plasma de acoplamiento inductivo (De V.A. Fassel, Science, 1978, 202,185.

Reproducción autorizada. Copyright 1978 por la American Association for the Advancement of Science). b) Optical Emission Spectrometer Marca Perkin Elmer, modelo Optima 8300

La temperatura del plasma así formado es lo suficiente elevada como para hacer necesario el aislamiento térmico del cilindro exterior de cuarzo. Para lograrlo, se hace fluir argón de forma tangencial alrededor de las paredes del tubo, como indican las flechas de la Figura 2.23; este flujo enfría las paredes interiores del tubo central y central el plasma radialmente.

Las muestras se introducen dentro de la antorcha mostrada en la Figura 2.23, mediante un flujo de Argón de 0.3 a 1.5 L/min a través del tubo central de cuarzo. Los dispositivos más utilizados para la inyección de la muestra son los nebulizadores, como el que se muestra en la Figura 2.23. La muestra se nebuliza mediante el nebulizador de flujo cruzado con una corriente de argón, y las gotitas finamente divididas resultantes se introducen dentro del plasma.

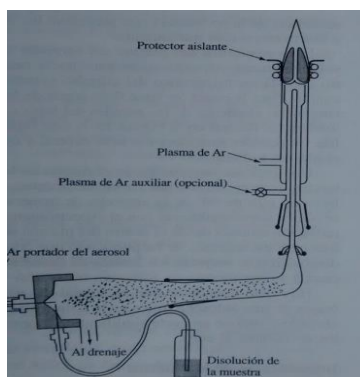


Figura 2.23 Típico nebulizador para la inyección de la muestra en una fuente de plasma

### 2.2.6.2 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X es una de las técnicas de caracterización más potentes y más comúnmente utilizadas para el análisis estructural de cristales.

La difracción de rayos X o cristalografía de rayos X es una técnica que consiste en hacer pasar un haz de rayos X a través de un cristal de la sustancia sujeta a estudio. El haz se extiende en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos y por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal aplicando la ley de Bragg. Esta ley permite estudiar las direcciones en las que la difracción de rayos X sobre la superficie de un cristal produce interferencias constructivas, dado que permite predecir los ángulos en los que los rayos X son difractados por un material con una estructura atómica periódica (materiales cristalinos).

La interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa da lugar a una dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que la distancia entre los centros de dispersión son del

mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción.

### Ley de Bragg

Cuando un haz de rayos X choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo  $\Theta$ , una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz no penetra en la segunda capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa (Figura 2.24). El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz, de la misma forma que la radiación visible se difracta en una red de reflexión. Los requisitos para la difracción de rayos X son: (1) que el espaciado entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación y (2) que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular.

En 1912, W.L.Bragg trató la difracción de rayos X por cristales como muestra la Figura 2.24. En este caso, un haz estrecho de radiación choca contra la superficie del cristal formando un ángulo  $\Theta$ ; la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en O, P y R. Si la distancia

$$AP + PC = n\lambda \quad (2-1)$$

Donde n es un número entero, la radiación dispersada estará en fase en OCD y el cristal parecerá reflejar la radiación X. Pero

$$AP = PC = d \sin \Theta \quad (2-2)$$

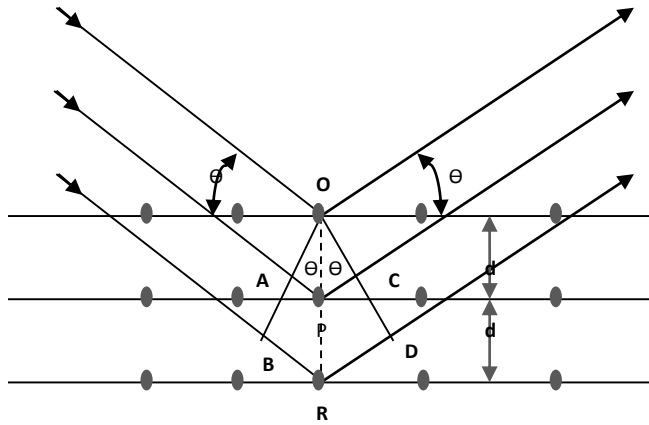


Figura 2.24 Difracción de rayos X producida por un cristal

Donde  $d$  es la distancia interplanar del cristal. Así, se puede escribir que las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz que forma un ángulo  $\Theta$  con la superficie del cristal, son

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \Theta \quad (2-3)$$

La ecuación (2-3) se llama *ecuación de Bragg*. Los rayos X son reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición

$$\text{Sen } \theta = \frac{n\lambda}{2d}$$

Para todos los demás ángulos, tienen lugar interferencias destructivas.

### 2.2.6.3 Espectroscopia en el infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia se fundamenta en la absorción de la radiación IR por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se de una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja.

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión (Figura 2.25). Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces. En la siguiente Figura 2.25 se representan los diferentes tipos de vibraciones moleculares.

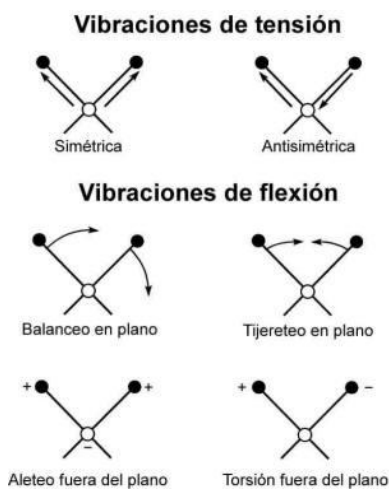


Figura 2.25 Tipos de vibraciones

En principio, cada molécula presenta un espectro IR característico (huella dactilar), debido a que todas las moléculas (excepto las especies diatómicas homonucleares como  $O_2$  y  $Br_2$ ) tienen algunas vibraciones que, al activarse, provocan la absorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo.

De esta forma, analizando cuales son las longitudes de onda que absorbe una sustancia en la zona del infrarrojo, podemos obtener información acerca de las moléculas que componen dicha sustancia.

## 2.2.6.4 Difracción de Rayos Laser

En la técnica de difracción de rayos laser se mide la distribución de tamaños de partícula mediante la medición del patrón de luz dispersada por las partículas de la muestra. Este patrón de luz dispersada es comúnmente llamado patrón de dispersión o función de dispersión. Más específicamente, un patrón de dispersión está formado por la intensidad de la luz como una función del ángulo de dispersión. Cada patrón de dispersión de la partícula es característico de su tamaño. El patrón medido por el equipo es una suma de los patrones dispersados por cada partícula de la muestra.

El componente más importante que realiza la medición de partículas en el equipo LS13320 es el lente de Fourier (Figura 2.26).

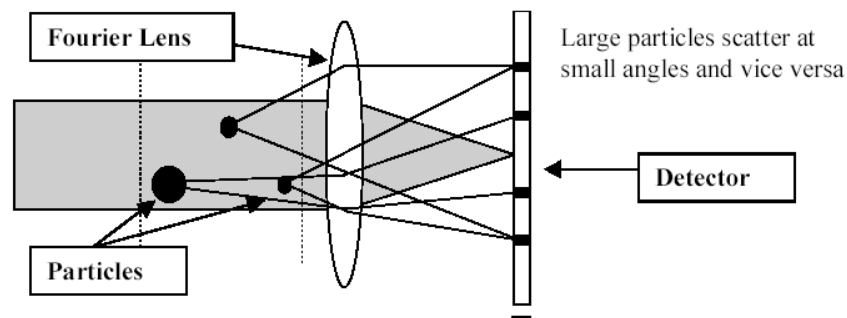


Figura 2.26 Fourier Optical

Los lentes de Fourier tienen 2 funciones:

- Enfoca el rayo incidente, así no interferirá con la luz dispersada.
- También transforma el ángulo de la luz dispersada, en una función de ubicación sobre el plano de detección.

La característica más importante de la óptica de Fourier es que en un ángulo específico, la luz dispersada será refractada por el lente para caer sobre un detector determinado, independientemente de la posición de la partícula en el rayo.

El resultado es que el lente de Fourier forma una imagen exacta del patrón de dispersión de cada partícula, la imagen es dirigida a un punto fijo sobre el plano de Fourier. Esta

imagen es dirigida al mismo punto independientemente de la posición o de la velocidad de la partícula en la celda.

Los patrones individuales de dispersión de muchas de las partículas en movimiento que se encuentran en la celda son superpuestos, creando un patrón único y exacto de dispersión que representa las mediciones de todas las partículas que se encuentran en la celda. Los detectores colocados sobre el plano de Fourier registran este patrón exacto de dispersión durante la medición, creando un promedio de los patrones medidos individualmente. Cuando la duración de las mediciones es suficientemente grande el patrón promedio medido es exacto representa las mediciones de cada partícula en la muestra, un análisis del patrón resultante proporcionará la verdadera distribución de tamaños de las partículas en la muestras.

### **2.2.6.5 Determinación de la distribución del tamaño de partículas**

El patrón superpuesto de dispersión es medido por 126 detectores, colocados en ángulo superior a los 35° del eje óptico. Cuando se enfoca la intensidad en unidades de flujo (intensidad de la luz por unidad de área), se observa el patrón de dispersión. Para calcular la distribución de tamaños, el patrón superpuesto de la dispersión es separado en funciones individuales pero aditivas, una por cada clasificación de tamaños y la amplitud relativa de cada patrón se usa para medir el volumen relativo de partículas esféricas de determinado tamaño. Esta separación se basa en las teorías de Fraunhofer o Mie sobre la dispersión de luz suspendidas en líquido o en polvo, mediante el principio de dispersión de luz. Esta tecnología incorpora la patente polarizada), que da un rango dinámico de tamaños que abarca desde 0.04-2000 micrómetros. La dispersión de la luz es una de las técnicas de mayor uso para la medición de la distribución de tamaños de partículas, involucra el análisis de los patrones de luz dispersadas obtenidos cuando las partículas de diferentes tamaños son expuestas a un rayo de luz. Un patrón de dispersión está formado por la intensidad de la luz como una función ángulo de dispersión. Cada patrón de dispersión de la partícula es característico de su tamaño. El patrón medido es una suma de los patrones dispersados por cada partícula de la muestra. Componentes:

- ✓ Sistema óptico, Sistema de iluminación, Módulos de análisis, Sistema de lentes, Detectores Módulos de análisis se conforma por: Universal de líquidos (ULM), Polvo seco (DPSM) y Micro volumen (MLM)



### **2.2.6.6 Método de BET determinación de área superficial**

Porque la superficie es la parte por donde un sólido interacciona con lo que le rodea, ya sea gas, un líquido u otros sólidos. A medida que el tamaño de partícula disminuye, el área superficial por unidad de masas aumenta. La adición de porosidad, especialmente si se trata de poros muy pequeños hace que la superficie aumente mucho más. Polvos muy gruesos pueden tener áreas superficiales de unos pocos centímetros cuadrados por gramo, mientras que materiales porosos pueden tener áreas mayores que un campo de fútbol (varios miles de metros cuadrados por gramo).

El área superficial está relacionada con la velocidad de disolución de un sólido y con otros fenómenos como la actividad de un catalizador, las propiedades electrostáticas de materiales en polvo, la dispersión de luz, la opacidad, las propiedades de sinterización, la cristalización, la retención de humedad, la caducidad y muchas otras propiedades que pueden influir en el procesado y comportamiento de polvos y sólidos porosos.

Por tanto, la medida del área superficial es una de las más utilizadas para la caracterización de materiales porosos. Dado que el área superficial corresponde a la rugosidad del exterior de la partícula y a su interior poroso, la técnica más usada es la adsorción de gases. Por el contrario, las técnicas de tamaño de partícula suelen calcular valores de área asumiendo que las partículas son esferas, con superficie suave y no porosa.

La tendencia de todas las superficies sólidas para atraer moléculas de gas circundantes da lugar al proceso denominado adsorción de gas. El monitoreo de este proceso da lugar a una información muy útil sobre las características texturales de materiales sólidos.

Antes de realizar un ensayo de adsorción la superficie del material debe limpiarse de contaminantes como agua y aceite, este proceso de limpieza se denomina desgasificación y consiste en colocar una cantidad conocida de muestra en una celda de vidrio y calentarla bajo vacío o flujo de gas inerte. Una vez que la muestra está limpia se lleva a temperatura constante mediante un dewar externo que normalmente contiene nitrógeno líquido, se elimina todo el aire de la celda y se añaden pequeñas cantidades de gas (adsorbato). Las moléculas de gas se van adsorbiendo sobre la superficie hasta que llega un momento donde se forma una monocapa sobre la superficie accesible tanto interna como externa, a partir de este punto puede determinarse el área superficial. Si seguimos aumentando la presión de gas, pueden formarse multicapas de moléculas de gas y finalmente llenarse

determinados poros. A partir de la isoterma completa de adsorción/ desorción pueden obtenerse distribuciones de micro / mesoporos, volumen de poros, etc.

### **2.2.6.7 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)**

El Microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscopy), utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra.

El microscopio electrónico de barrido está equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en superficies.

Se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales con los que trabajan los investigadores científicos y las empresas privadas, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. Las principales utilidades del SEM son la alta resolución (~1 nm), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras.

La preparación de las muestras es relativamente sencilla las principales características son: muestra sólida, conductora. Caso contrario, la muestra es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra. De lo contrario, las muestras no conductoras se trabajan en bajo vacío.

Las aplicaciones del equipo son muy variadas, y van desde la industria petroquímica o la metalurgia hasta la medicina forense.

## 2.2.7 Teoría de las pruebas de laboratorio para determinar la resistencia mecánica.

### 2.2.7.1. Esfuerzo

En toda construcción de ingeniería se deben definir el tamaño físico de la estructura, para que así resistan las fuerzas reales o probables que se les apliquen. Así, las paredes de un recipiente a presión debe tener la resistencia adecuada para soportar la presión interna. En general, las fuerzas internas que actúan sobre áreas infinitesimales de una sección transversal son de magnitud y dirección variables. Estas fuerzas son de naturaleza vectorial y mantiene en equilibrio a las fuerzas exteriormente aplicadas en la mecánica de sólidos es particularmente significativa la determinación de la intensidad de estas fuerzas sobre las diversas porciones de una sección transversal, pues la resistencia a la deformación y a las fuerzas depende de dichas intensidades.

La intensidad de las fuerzas perpendicular o normal a la sección se llama *Esfuerzo normal* ( $\delta$ )  $\sigma$ , en un punto. Los esfuerzos normales que producen tensión o tracción en la superficie de una sección transversal se denominan *esfuerzos de tensión*. Por otra parte, los que actúan o presionan contra la sección transversal reciben el nombre de esfuerzos de compresión. Las otras componentes de intensidad de fuerza actúan tangencial o paralelamente al plano del elemento de área y se llaman *esfuerzos cortantes* ( $\zeta$ )  $\tau$ .

#### 2.2.7.1.1 Tensor esfuerzo

Un examen de los símbolos de esfuerzos en la Figura 2.27 muestra que existen tres esfuerzos normales;  $\tau_{xx} \equiv \sigma_x, \tau_{yy} \equiv \sigma_y, \tau_{zz} \equiv \sigma_z$  y seis esfuerzos cortantes;  $\tau_{xy}, \tau_{yx}, \tau_{yz}, \tau_{zy}, \tau_{zx}, \tau_{xz}$ .

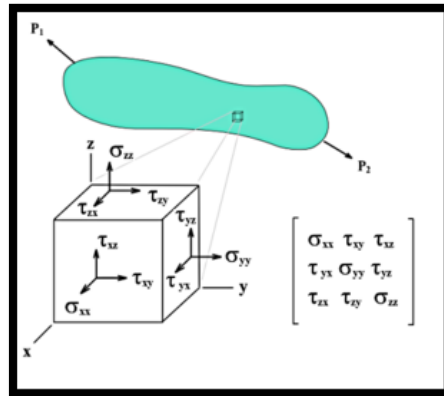


Figura 2.27 Modelo del esfuerzo

### 2.2.7.1.2 Deformación

El análisis de la deformación de un cuerpo sólido tiene la misma importancia que el análisis de esfuerzos. Para lo cual se requiere la definición de la intensidad de deformación. Un cuerpo sólido sometido a un cambio de temperatura o a una carga externa se deforma al existir alargamiento por unidad de longitud se denomina deformación lineal, pero, un cuerpo puede tener en general deformaciones lineales en otras dos direcciones. En el estudio analítico, las tres direcciones suelen tomarse perpendiculares entre si y se identifican por los subíndices  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Tales deformaciones causan un cambio en los ángulos rectos iniciales entre las líneas de un cuerpo y este cambio de ángulo define la *deformación angular o por corte (o cortante)*.

### 2.2.7.1.3 Ley de Hooke para materiales anisotrópicos

La relación lineal entre fuerzas y deformaciones totales, o bien entre esfuerzos y deformaciones se conoce como ley de Hooke, al formular dicha ley se utiliza el principio de superposición, el cual expresa que el esfuerzo o la deformación resultante en un sistema sometido a varias fuerzas es la suma algebraica de sus efectos cuando se aplican individual o separadamente. Relacionando cada una de las seis deformaciones con cada una de las seis componentes de esfuerzo, las relaciones lineales entre esfuerzos y deformaciones se convierte en:

$$\begin{aligned}\varepsilon_{xx} = \varepsilon_x &= A_{11}\tau_{xx} + A_{12}\tau_{yy} + A_{13}\tau_{zz} + A_{14}\tau_{xy} + A_{15}\tau_{yz} + A_{16}\tau_{zx} \\ \varepsilon_{yy} = \varepsilon_y &= A_{21}\tau_{xx} + A_{22}\tau_{yy} + A_{23}\tau_{zz} + A_{24}\tau_{xy} + A_{25}\tau_{yz} + A_{26}\tau_{zx} \\ \varepsilon_{zz} = \varepsilon_z &= A_{31}\tau_{xx} + A_{32}\tau_{yy} + A_{33}\tau_{zz} + A_{34}\tau_{xy} + A_{35}\tau_{yz} + A_{36}\tau_{zx} \\ \varepsilon_{xy} = \gamma_{xy} / 2 &= A_{41}\tau_{xx} + A_{42}\tau_{yy} + A_{43}\tau_{zz} + A_{44}\tau_{xy} + A_{45}\tau_{yz} + A_{46}\tau_{zx} \\ \varepsilon_{yx} = \gamma_{yx} / 2 &= A_{51}\tau_{xx} + A_{52}\tau_{yy} + A_{53}\tau_{zz} + A_{54}\tau_{xy} + A_{55}\tau_{yz} + A_{56}\tau_{zx} \\ \varepsilon_{zx} = \gamma_{zx} / 2 &= A_{61}\tau_{xx} + A_{62}\tau_{yy} + A_{63}\tau_{zz} + A_{64}\tau_{xy} + A_{65}\tau_{yz} + A_{66}\tau_{zx}\end{aligned}$$

Que es la forma de la ley generalizada de Hooke para materiales anisotrópicos homogéneos tales como los cristales simples.

#### 2.2.7.1.4 Ley de Hooke para materiales isotrópicos

Para materiales isotrópicos homogéneos, es decir, materiales con las mismas propiedades en todas direcciones, la ecuación dada para materiales anisotrópicos se simplifica notablemente y al ser simétricas con respecto a uno y otro lado . Todas las constantes desaparecen.

La ley de Hooke generalizada para un material isotrópico se puede escribir teniendo en mente las observaciones anteriores. Se empleará la notación usual en ingeniería, la cual requiere los siguientes cambios:

$$A_{11} = \frac{1}{E}, A_{12} = \frac{-\nu}{E} \text{ y } A_{44} = \frac{1}{2G}$$

Luego;

$$\varepsilon_x = \frac{\sigma_x}{E} - \nu \frac{\sigma_y}{E} - \nu \frac{\sigma_z}{E}$$

$$\varepsilon_y = -\nu \frac{\sigma_x}{E} + \frac{\sigma_y}{E} - \nu \frac{\sigma_z}{E}$$

$$\varepsilon_z = -\nu \frac{\sigma_x}{E} - \nu \frac{\sigma_y}{E} + \frac{\sigma_z}{E}$$

$$\gamma_{xy} = \frac{\tau_{xy}}{G}$$

$$\gamma_{yz} = \frac{\tau_{yz}}{G}$$

$$\gamma_{zx} = \frac{\tau_{zx}}{G}$$

En estas ecuaciones la constante E se llama módulo de elasticidad (o módulo elástico o módulo de Young). La constante de proporcionalidad G se le llama *módulo de elasticidad al corte* (o módulo de rigidez). Las dimensiones de G y E son las mismas [kg/cm<sup>2</sup>]. La constante  $\vartheta$  recibe el nombre de relación de Poisson. Sin embargo, para un material isotrópico existe una relación entre las tres constantes. De manera que para materiales isotrópicos hay solamente dos constantes elásticas. La ecuación que las relaciona es:

$$G = \frac{E}{2(1 + \vartheta)}$$

### 2.2.7.2 Resistencia a la compresión axial

El comportamiento de un material pulverizado bajo compresión depende en gran medida de sus propiedades físicas y químicas (morfología, superficie específica, tamaño de partícula, cohesión, plasticidad).

La resistencia de los compactos formados mediante compactación depende del número y la dureza de los enlaces creados entre las partículas durante la consolidación. Generalmente, ambas variables toman valores más altos a medida que aumenta la densidad del compacto y dicha densidad, es una función de la presión alcanzada durante el fenómeno de compactación.

Durante la compactación, la presión se transmite a través de los puntos de contacto entre las partículas individuales, acarreando un cambio prácticamente irreversible en la densidad del compacto.

La presencia de aire también tiene un efecto decisivo en las propiedades mecánicas del compacto puesto que la permeabilidad del material pulverizado que es compactado y la presencia de poros en la estructura final influyen en su comportamiento mecánico.

Generalmente, la resistencia mecánica se expresa en función de la fuerza requerida para romper los compactos aplicando fuerzas de aplastamiento ya sean normales, o paralelas al eje del compacto formado (Rumpf, 1962).

La resistencia a la tensión de compresión de los compactos puede explicarse empleando principios de mecánica de fractura de materiales a través de la distribución de densidad. De hecho, existen numerosas publicaciones en la bibliografía científica dando explicaciones a la anisotropía (variación con la dirección) en la distribución de densidad causada por una heterogeneidad estructural y por las propiedades de ductilidad y fragilidad (Mattsson, 2000; Zavaliangos, 2003; Galen, 2005; Davies, 2007).

Dicha variación estructural está causada principalmente por el trabajo de fricción entre las paredes del molde y las partículas adyacentes provocando gradientes internos en la estructura (Mohammed, 2005)

La resistencia a la tensión de compresión aplicada se mide normalmente mediante el test de compresión diametral o con el test de compresión simple para determinar las condiciones de fallo o ruptura.

Este tipo de ensayos son de gran interés pues proporcionan información relacionada con las propiedades mecánicas de los materiales ensayados y su fractura lo que podemos identificar con la presencia de defectos y zonas de densidad localizada o anisotropía y al mismo tiempo, comparar los valores con parámetros característicos del proceso de compactación (Trabajo neto de compactación, presión media de deformación, compresibilidad, etc).

La resistencia a compresión es el esfuerzo último alcanzado en un material antes de fallar cuando se le aplica una carga que trata de estrecharlo. El estudio de esfuerzos y deformaciones en materiales se basa en la Ley de Hooke, la cual establece que el alargamiento unitario  $\epsilon$  de un material elástico es directamente proporcional a la fuerza aplicada  $F$ . La resistencia a compresión queda definida mediante la ecuación (Askeland, 1998):

$$\sigma = \frac{F}{A_0}$$

Donde:

$\sigma$  esfuerzo (resistencia mecánica),

F es la fuerza aplicada,

$A_0$  es el área de la sección transversal antes de aplicar la fuerza.

Los materiales se ensayan a la compresión, debido a que en la práctica están sometidos a este tipo de esfuerzos. Estos pueden tener problemas debido a la fricción entre los extremos de la muestra y las masas de carga.

La resistencia a la compresión puede calcularse con la ecuación:

$$\text{Resistencia a la compresión} = \frac{P}{A}$$

Dónde:

R La resistencia a la compresión está expresada en Pascales (N/m<sup>2</sup>; 1 MPa = 1x 10<sup>6</sup> Pa).

P Carga máxima en la máquina de prueba (N)

A Promedio de las áreas netas de las superficies de soporte superior e inferior del espécimen (m<sup>2</sup>).

### **2.2.7.3 Estimación del trabajo necesario para deformar las MGs**

Es la energía asociada con las materiales elásticos. Se demostrará a continuación que el trabajo para comprimir o estirar un resorte una distancia x es  $\frac{1}{2}kx^2$ , donde k es la constante del resorte.

Sabemos, por ley de Hooke, que la relación entre la fuerza y el desplazamiento en un resorte es  $F = -kx$ . El signo menos se debe a que la fuerza siempre se dirige hacia la posición de equilibrio ( $x = 0$ ). La fuerza F ahora es variable y ya no podemos usar  $W = Fd\cos\theta$ .

La relación general para calcular el trabajo realizado por una fuerza variable, que luego aplicaremos a nuestro resorte



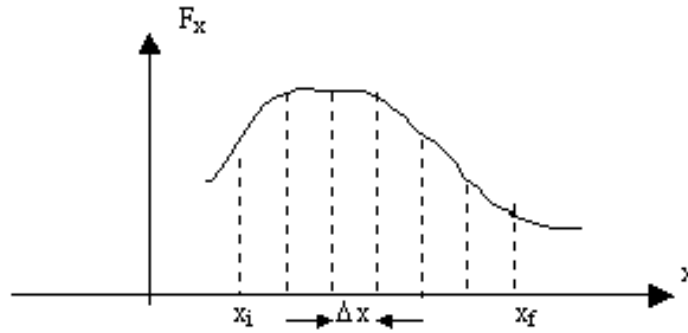


Figura 2.28 Gráfica de fuerza vs desplazamiento

Como  $F_x$  es aproximadamente constante en cada  $\Delta x$ ,  $\Delta W \approx F_x \Delta x$ , y el trabajo total puede aproximarse por

$$W \approx \sum_{x_i}^{x_f} F_x \Delta x$$

Si hacemos los intervalos  $\Delta x$  cada vez más pequeños, esto es hacemos que  $\Delta x \rightarrow 0$ ,  $W$  tiende a un límite, que se expresa como

$$W = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \sum_{x_i}^{x_f} F_x \Delta x$$

Que representa la integral de la fuerza  $F_x$  como función de  $x$ :

$$W = \int_{x_i}^{x_f} F_x dx$$

Y que es el área bajo la curva  $F_x(x)$ . Por supuesto, esta relación incluye el caso en que  $F_x = F \cos \theta$  es constante.

Aplicando dicha relación a nuestro resorte, el que supondremos horizontal conectado con una masa que desliza sobre una superficie lisa también horizontal y comprimido una distancia  $x_{\max}$  y que luego soltamos, el trabajo  $W$  hecho por la fuerza del resorte entre  $x_i = -x_{\max}$  y  $x_f = 0$  es:

$$W = \int_{-x_{\max}}^0 (-kx) dx = \frac{1}{2} k x_{\max}^2.$$

#### 2.2.7.4 Absorción por capilaridad

*Absorción* es la incorporación o asimilación de líquidos en el interior del sistema poroso del material. La succión de agua es la propiedad de los materiales de absorber agua líquida en contacto con los mismos.

La succión de agua en el interior de los sistemas porosos de los materiales incluye también la higroscopicidad. La saturación en agua afecta de forma sustancial a otras propiedades físicas y mecánicas de los materiales, tales como densidad global, conductividad térmica y resistencia mecánica, por lo que su medida es importante. La técnica es muy sencilla, y se basa en sumergir una probeta de muestra completamente en agua, a tiempos parciales, y medir el incremento de masa de las probetas en esos tiempos. Los incrementos de masa permiten calcular la *cantidad de agua absorbida*:

$$W_t = \frac{M_t - M_0}{M_0} \cdot 100$$

Donde:

$W_t$  (%) es el contenido de agua absorbida en el tiempo  $t$ (s)

$M_t$  (kg) es el peso medido en el tiempo  $t$ (s) y

$M_0$  (kg) es el peso seco de la muestra

Por lo tanto,  $W_t$  representa incrementos de masa en % relativos al material seco. Estos datos permiten construir curvas  $W_t-t$  (generalmente, el tiempo se expresa como  $\sqrt{t}$ ), que caracterizan el comportamiento del material.

La absorción de agua es función de la porosidad total, y del tamaño y forma de los poros. Así, la cantidad de agua absorbida es siempre menor que la porosidad total del material ya que parte de los poros se encuentran cerrados, i.e., aislados del medio exterior y no accesibles al agua. Dado que los porcentajes de agua absorbida son proporcionales a la

porosidad del material, y esta puede variar entre distintos materiales, se recurre a una normalización ulterior para comparar materiales de porosidad variada. Esta normalización se lleva a cabo respecto del porcentaje en peso de agua bajo saturación forzada, esto es, bajo condiciones de presión mucho menores de la atmosférica, tendiendo al vacío, recalculando el incremento de masa en los distintos tiempos respecto de la cantidad máxima de agua absorbida ( $W_{t, max}$ ), esto es, el porcentaje de peso de agua para el tiempo  $t$ . Esta normalización permite obtener el *grado de saturación* en función del tiempo:

$$S_t = \frac{W_t}{W_s} \cdot 100$$

Donde:

$S_t$  es el grado de saturación (%)

$W_t$  (%) es el porcentaje de peso de agua en el tiempo  $t$ (s) y

$W_s$  (%) es el porcentaje en peso de agua bajo la saturación forzada.

El fenómeno de la capilaridad, cuyo resultado es el movimiento ascendente o descendente de un líquido en el interior de un tubo fino de un material sólido cuando éste es sumergido en el líquido, es debido a la existencias de fuerzas en la superficie de las sustancias sólida (e.g., vidrio), líquida (e.g., agua) y gaseosa (e.g., aire) en contacto. Estas fuerzas se denominan de *tensión superficial*. La conjunción de estas fuerzas hace que las gotas de un líquido depositadas sobre la superficie de un material sólido presenten ángulos de contacto sólido-líquido variados en función de la naturaleza de los sólidos y líquidos. Así, los líquidos “mojan” a los sólidos cuando el ángulo de contacto está comprendido entre 0 y 90°, en cuyo caso el líquido asciende por el capilar. Si por el contrario la conjunción de fuerzas mencionada anteriormente condicionan que el ángulo de contacto sólido-líquido esté comprendido entre 90 y 180, el líquido no moja al material y desciende por el capilar. Estas relaciones se ilustran en las Figuras 2.29 y 2.30. En consecuencia, el efecto que debe producir un material hidrofugante (protectivo o consolidante) aplicado sobre un material debe ser el de incrementar el ángulo de contacto del material pétreo, y obstaculizar el ascenso del agua por su sistema poroso. El efecto contrario es el obtenido por los agentes detergentes o jabones (i.e., tenso activos).

La altura a la que asciende (o desciende) un líquido en un capilar no es sólo función del ángulo de contacto, sino que depende también del radio del capilar. La ecuación que permite calcular la altura alcanzada es:

$$h = \frac{2 \cdot S_{LV} \cdot \cos(\theta)}{\rho \cdot g \cdot r}$$

Donde es la altura (m)

$S_{LV}$ : tensión superficial líquido-vapor (0.0728 N/m para el agua-aire, a20°C)

$\theta$ : ángulo de contacto (en radianes, =grados· $\pi$ /180)

$\rho$ : densidad del líquido (1000kg/m<sup>3</sup>para el caso del agua)

$g$ : aceleración de la gravedad (9.8 m/seg<sup>2</sup>) y

$r$ : radio de poro (m)

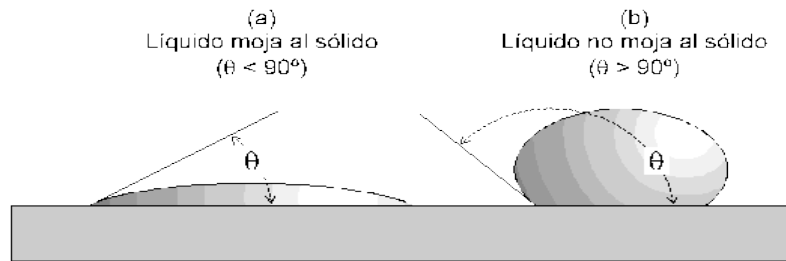


Figura 2.29. Variación en el ángulo de contacto sólido-líquido. En (a) el líquido (e.g., agua) moja al sólido (e.g., piedra),  $\theta < 90^\circ$ , mientras que en (b) el líquido (e.g., mercurio) no moja al sólido  $\theta > 90^\circ$

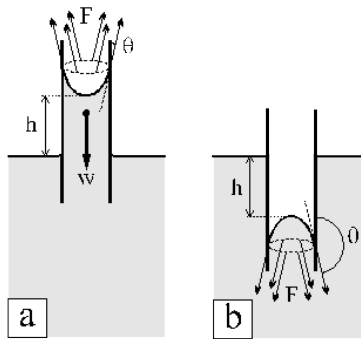


Figura 2.30 Fuerzas resultantes (F) de la conjunción de las tensiones superficiales en un sistema sólido-líquido-gas en un tubo capilar (w es el peso de la columna de agua para el caso a). El líquido se eleva una altura h si (a)  $\theta < 90^\circ$ , y desciende si (b)  $\theta > 90^\circ$

La Figura 2.31 muestra las curvas altura-radio de capilar calculadas para el sistema agua-aire y distintos valores de  $\theta$ . Nótese que valores de altura negativos se obtienen para ángulos  $\theta > 90^\circ$ , lo que implica que el agua descenderá en el capilar, y que la altura ascendida (o descendida) es del orden de varios metros para radios de poro muy pequeños, como los que generalmente presentan rocas y morteros.

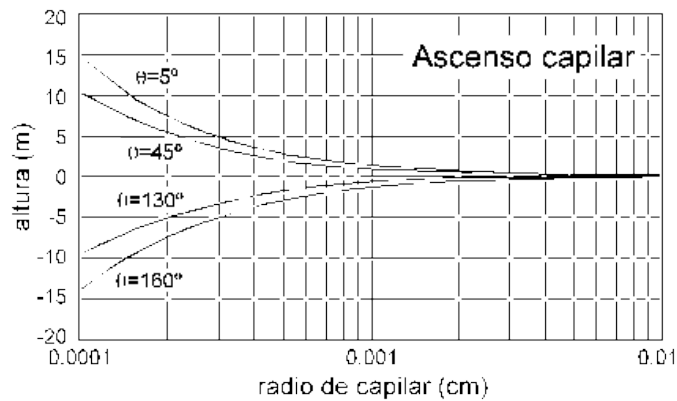


Figura 2.31. Curvas altura-radio de capilar calculadas para el sistema agua-aire

La rutina de trabajo consiste en la colocación de las probetas (la relación de área/volumen de la probeta cúbica, prismática o cilíndrica debe estar comprendida entre 1 y  $2\text{cm}^{-1}$ ) sobre una superficie mojada, dentro de una cubeta de material plástico con agua destilada e interfase de papel absorbente para asegurar un flujo de humedad continua, sin llegar a mojar otra superficie que no sea la base de la probeta. Para evitar una rápida evaporación

del agua de la cubeta, ésta se cubre con una tapadera de plástico protegida con papel absorbente para evitar el goteo de condensación sobre las probetas junto con las paredes laterales de la cubeta. El recipiente debe colocarse dentro de una campana aislante con unos valores de temperatura y de humedad relativa constantes.

El ensayo consiste en pesar y medir la altura del agua sobre las diferentes probetas a tiempos parciales. Las pesadas se realizan eliminando previamente el exceso de agua depositada sobre la base de las probetas con una bayeta absorbente ligeramente humedecida; de esta forma se retiran los excesos de agua sin llegar a restar parte de la contenida en la probeta. Los resultados que se obtienen con el ensayo son los siguientes: peso en función del tiempo ( $M_t$ ) expresado en gramos y altura ascendida en función del tiempo ( $h_t$ ) expresada en centímetros. La cantidad o incremento de agua absorbida de la muestra, por unidad de superficie en el tiempo se calcula con la siguiente ecuación:

$$\frac{\Delta M}{S} = \frac{M_t - M_o}{S}$$

Donde:

$M/S$  es el incremento de masa por unidad de superficie ( $\text{kg/m}^2$ )

$M_t$  (kg) es el peso de la muestra en función del tiempo  $t$  (s)

$M_o$  (kg) es el peso de la muestra seca y

$S$  es el área ( $\text{m}^2$ ) de la cara de la probeta en contacto con el agua.

Con los datos obtenidos es posible construir dos curvas, una de absorción capilar y otra de ascenso capilar, en función de  $\sqrt{t}$  ( $\text{min}^{0.5}$ ). La primera se traza en función del incremento de peso experimentado por la probeta a lo largo del ensayo, la segunda curva representa la altura de agua ascendida en función del tiempo transcurrido. Además de observar el comportamiento del material, se pueden obtener el **coeficiente de absorción capilar** (con dimensiones  $\text{kg/m}^2 \cdot \text{s}^{0.5}$ ) y el **coeficiente de penetración capilar** (con dimensiones  $\text{m/s}^{0.5}$ ) obtenidos mediante cálculos de regresión en los tramo rectilíneos de las curvas.

## Capítulo III Metodología

### 3.1. Programa experimental

Con el objeto de evaluar la influencia de adiciones en el proceso de estabilización de una matriz granular para alojar nematodos entomopatógenos (NEP) se realizaron una serie de experimentos. En primer lugar se diseñaron mezclas de matrices granulares y se caracterizaron los ingredientes. Posteriormente, se elaboraron las matrices granulares y se caracterizaron mediante pruebas de resistencia mecánica a la compresión y a la absorción. Finalmente se elaboraron nuevamente matrices granulares a las cuales se incorporaron NEP, y se evaluó la supervivencia de éstos.

En la Figura 3.1 se muestra un resumen de la metodología seguida para el desarrollo de la investigación. Las fases del proyecto se llevaron a cabo en las siguientes instituciones: En el Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional Unidad Oaxaca del Instituto Politécnico Nacional (CIIDIR-Oaxaca-IPN), se llevó a cabo la producción de las matrices granulares y las pruebas de absorción, resistencia mecánica y de supervivencia de los NEP; en la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (UAEH), se realizaron las pruebas de caracterización de los materiales (diatomita (D), bentonita cálcica (B), cal (C) y ceniza de bagazo de caña (CBC)) con las siguientes técnicas: Difracción de Rayos X (DRX), difracción de rayos laser (DRL), absorción por infrarrojo (FTIR), área superficial (método de BET) y Microscopía electrónica de barrido (MEB) de los materiales base y aditivos, y En el Servicio Geológico Mexicano, Unidad Experimental Oaxaca, se realizó el análisis químico cuantitativo de D, B, C y CBC.

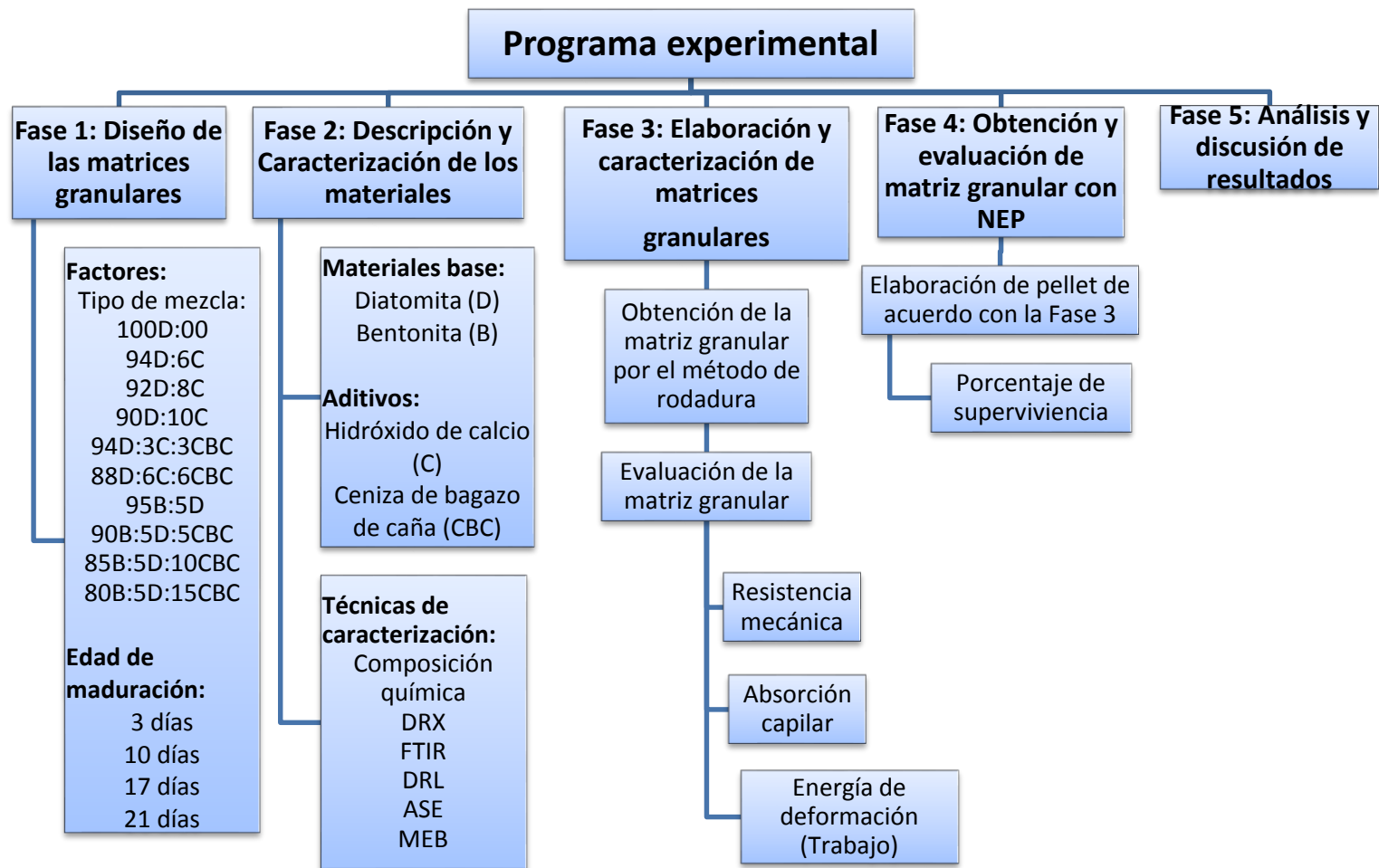


Figura 3.1: Programa experimental



## 3.2 Descripción de las fases del programa experimental para la estabilización de la matriz granular

### 3.2.1 Fase 1.- Diseño de las matrices granulares

En esta fase se llevó a cabo el diseño experimental de las matrices granulares para su evaluación y caracterización. Se desarrolló un experimento factorial 10x4, teniendo como factores el tipo de mezcla en 10 niveles y la edad de maduración en cuatro niveles (Tabla 3.1). Las mezclas consistieron en tierra diatomita (D) como material base (100D:00) tierra diatomita con la adición de 6% (94D:6C), 8% (92D:8C), 10% (90D:10C) de cal (C), tierra diatomita con la adición de las combinaciones de 3% de cal más 3% de ceniza de bagazo de caña (CBC) (94D:3C:3CBC) y de 6% de cal más 6% de CBC (88D:6C:6CBC). En las cuatro mezclas adicionales se tomó como materia base tierra bentonita con la adición de 5% de tierra diatomita (95:B:5D), y con la adición de las combinaciones de 5%D más 5% CBC (90:B:5D:5CBC), 5% D más 10% CBC (85:B:5D:10CBC) y 5%D más 15% CBC (80B:5C:15CBC). Las variables respuesta fueron la resistencia mecánica, absorción y porcentaje de supervivencia; los detalles de estas pruebas se presentarán en las Fases 3 y 5, respectivamente.

Para el diseño experimental es importante mencionar que algunos factores que intervienen a lo largo de la prueba no se pueden controlar como son temperatura, humedad relativa y ventilación en el área de encapsulamiento de nemátodos por lo que el efecto que puedan tener estas sobre las variables respuesta se desconoce.

**Tabla 3.1** Diseño experimental de la estabilización de la matriz granular

| Factor         | Niveles | Descripción   | Replicas | Respuesta                            |
|----------------|---------|---|----------|--------------------------------------|
| Tipo de mezcla | 10      | 100D:00<br>94D:6C<br>92D:8C<br>90D:10C<br>94D:3C:3CBC<br>88D:6C:6CBC<br>95B:5D<br>90B:5D:5CBC<br>85B:5D:10CBC<br>80B:5D:15CBC | 6        | Resistencia Mecánica a la compresión |
| Edad           | 4       | 3, 12, 21, 30 días  | 4        | Absorción<br><br>Supervivencia       |

Nota:

D: diatomita; B: bentonita cálcica; C: óxido de calcio; CBC: ceniza de bagazo de caña

La variable de tipo de mezcla se establece tomando como referencia investigaciones previas donde la Diatomita y Bentonita son empleadas en la elaboración de pellets, solas o en combinación con otros materiales(Connick, 1994; Silver, 1996).

Los materiales utilizados para estabilizar químicamente las matrices granulares fueron: cal hidratada y ceniza de bagazo de caña, materiales reportados por Alavéz-Ramírez (2012), con un Índice de Actividad Resistente (IAR), favorable, el cual es un indicador de la actividad puzolánica (ASTM C311-04).

Sin embargo, la elaboración de matrices granulares tienen ciertas restricciones, por ejemplo, que el material empleado no sea tóxico para su manipulación y para los NEP (NIMF No 3, 2005), que se alojarán en él. Para el uso de la cal se consideró un trabajo previo realizado en suelo de Santiago Nundiche, Oaxaca, en el cual no debe exceder 10%, para no alterar la fertilidad del suelo (NOM-021-SEMARNAT-2000). En cuanto a la CBC el

15% es el máximo de mezcla que se adiciona en unión con la bentonita cálcica en consideración al índice de basicidad reportado en la literatura (Imbert, 2006) y que es de consideración para la supervivencia de los NEP.

En cuanto a la variable edad de maduración se han considerado 4 niveles 3, 12, 21 y 30 días para conocer la resistencia mecánica a la compresión, absorción y porcentaje de supervivencia: 3 días, porque de acuerdo a la literatura después de 48 horas comienza el estado anhidrobiótico de los NEP, originando cambios químicos que reducen su actividad y su tasa de consumo de oxígeno (Bedding, 1994), para 12, 21 y 30 días. Serwe-Rodríguez et al. (2004) investigaron que los nemátodos tienen 47% de supervivencia efectiva (Grewal, 2002) en la formulación en cadáveres. Para formulaciones en pellets en condiciones ambientales no se registra en la literatura porcentajes de supervivencia.

### **3.2.2 Fase 2.- Descripción de los materiales y las técnicas para su caracterización**

#### a) descripción de los materiales

En esta sección se describen los materiales empleados en la investigación; los materiales base diatomita y bentonita cálcica son aprobados para encapsular organismos vivos (Silver, 1999; NOM-037-FITO-1995); además, son susceptibles de estabilizar mediante el uso de aditivos tales como cal y ceniza de bagazo de caña para la elaboración de la matriz granular.

La diatomita empleada fue Celite 209 © manufacturada por Celite Corporation, su planta de extracción se ubica en Zacoalco de Torres, Jalisco. Se seleccionó este material debido a las siguientes propiedades específicas: estructura porosa, alto contenido de sílice, baja densidad y bajo coeficiente de conductividad, etc. (Engh, 1993; Lemonas, 1997). La diatomita natural tiene escasa capacidad de adsorción, pero el poder absorción es excelente. Por lo tanto, uno de los principales usos de la diatomita se utiliza como absorbente para fluidos tales como ácido, fertilizante líquido, aceite, agua y alcohol. Algunas otras propiedades de la diatomita se muestran en la tabla 3.2.

**Tabla 3.2** Datos técnicos de Celite® 209

Propiedades físicas

|                                |              |
|--------------------------------|--------------|
| Residuos de tamiz de Malla 325 | 0.5%         |
| % de absorción de aceite       | 175.0%       |
| pH máximo                      | 7.0          |
| % de humedad máxima            | 6.0%         |
| Granulometría, d50             | 7.0 micrones |

En forma general el proceso de producción de la diatomita se muestra en la figura 3.2.

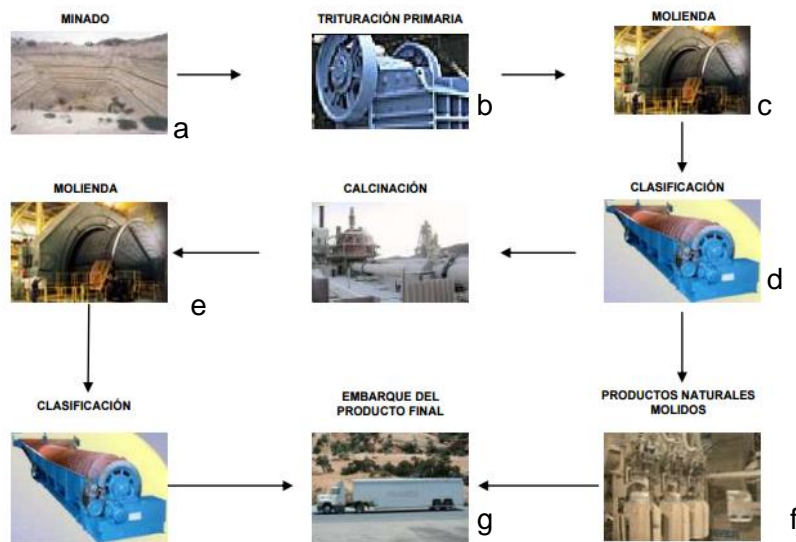


Figura 3.2 Proceso de producción de diatomita

La diatomita generalmente es mina de cielo abierto (Figura 3.2a), en esta etapa, normalmente se usa alguna combinación de equipo minero como cargadores, raspados, raspadores, palas mecánicas y carros para descapotar y remover el material estéril que se encuentra sobre el yacimiento y posteriormente se realiza la extracción del mineral. La diatomita en bruto es transportada a los almacenes en pilas, comúnmente contiene 40% de humedad, en algunos casos rebasa el 60%.

Trituración primaria (Figura 3.2b), la primera etapa de trituración de la diatomita natural normalmente es por medio de molinos de martillo para conservar la estructura de la diatomea. Este proceso es para desagregar el material y remover materiales diferentes a la diatomita.

Molienda /secado (Figura 3.2c), en esta etapa se reduce el tamaño de las partículas. En este proceso la molienda y el secado se realizan simultáneamente y las partículas suspendidas de diatomita son acarreadas en una corriente de gases calientes. Los secadores son usados para reducir la humedad hasta un 15% aproximadamente. Los secadores operan en un rango de temperaturas de 70-430°C.

Clasificación (Figura 3.2d), las partículas suspendidas que salen del secador pasan a través de una serie de ventiladores, ciclones y separadores a una casa de bolsas. Estas operaciones secuenciales separan el polvo en varios tamaños, remueven impurezas y rechazan el agua absorbida. Los productos de diatomita natural son secados, molidos y clasificados usando ciclones y ventiladores y posteriormente son ensacados y embarcados.

La calcinación, molienda y clasificación (Figura 3.2e), no fueron aplicadas a la diatomita que se empleó en esta investigación.

Embarque del producto final (Figura 3.2f), el producto final puede tener diferentes tamaños y colores (gris, rosa y blanco) de acuerdo a las necesidades de los clientes. Es colocado en sacos y embarcado.

La bentonita fue adquirida se la planta de extracción ubicada en Caxuxi, Municipio de Santiago de Anaya, en la región del Valle del Mezquital, Hidalgo.

Es una variedad en la que el catión intercambiable predominante es el calcio. No tiene la capacidad de expansión de la bentonita sódica, pero tiene propiedades absorbentes. La bentonita posee una morfología laminar (filosilicatos), tiene la propiedad de adsorber gran cantidad de moléculas de proteínas de soluciones acuosas. La capacidad de absorción está directamente relacionada con características texturales (superficie específica y porosidad) y se puede hablar de dos tipos de procesos: absorción y adsorción, que favorecen las necesidades de humedad y oxígeno del pellet.

El proceso de obtención de la bentonita es el siguiente Figura 3.3:



Figura 3.3 Diagrama del proceso de producción de bentonita

Minado a cielo abierto (Figura 3.3a), el cual involucra la remoción de materiales superficiales que sobreyacen en el yacimiento con el objetivo de exponer el mineral y tener acceso para su extracción. Las capas de bentonita se deben remover cuidadosamente para evitar que se contamine. La mayoría de las bentonitas minadas tienen una humedad entre 25 y 35% en peso.

Almacenamiento del mineral (Figura 3.3b), la bentonita es extraída y almacenada en los patios de las minas, con el fin de ser “secada al aire libre” para eliminar aproximadamente el 50% de la humedad, reducir el acarreo y los costos de secado.

Trituración del mineral (Figura 3.3c), después del secado el material es pasado a través de una combinación de trituradoras y molinos de rodillos con el objeto de reducir el tamaño del grano del mineral y prepararlo para la siguiente etapa, utilizando mallas para la clasificación por tamaños.

Secado (Figura 3.3d), generalmente se agrega soda ash (carbonato de sodio anhidro) antes del secado al aire o en planta. En el primer caso se agrega en pilas o sobre el material que ha sido extendido para su secado. Las adiciones de soda ash en planta son para mojar la bentonita usando un mezclador de paletas para distribuir uniformemente los componentes. Las humedades típicas se encuentran entre 7 y 12% en peso aproximadamente. En

seguida, la bentonita se procesa a través de secadores rotatorios de carbón o gas, en adición a los calcinadores para reducir el contenido de humedad.

Molienda final o pulverizado (Figura 3.3e), consiste en la reducción del tamaño de partícula de acuerdo a las aplicaciones.

La cal empleada en la presente investigación se comercializa en los Valles Centrales del estado de Oaxaca. La cal fue empleada para estabilizar la matriz granular de acuerdo con la norma de la ASTM-C-977-83 Cal viva y cal hidratada para estabilización de suelos y con la norma ASTM-C-821-84 Uso de cal con puzolanas.

En la siguiente Figura 3.4, se muestra el proceso de producción de la cal:

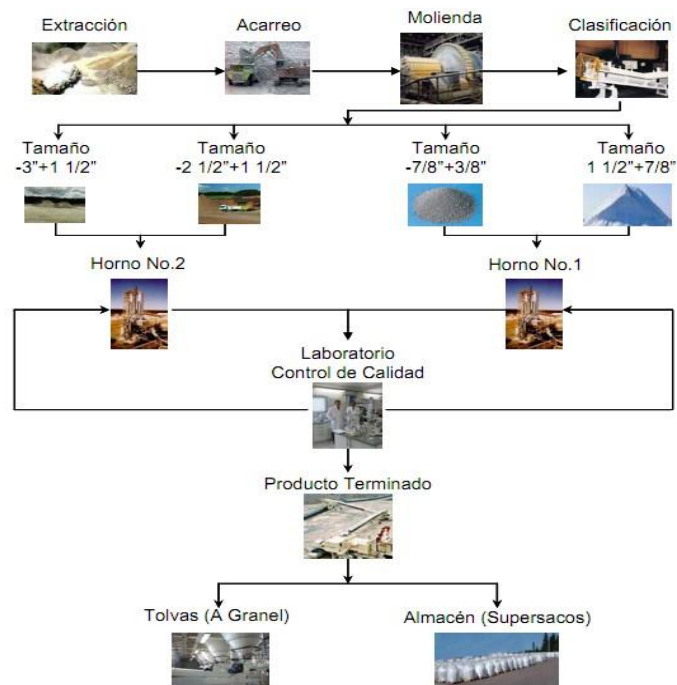


Figura 3.4 proceso de producción de la cal

En la extracción se desmonta el área a trabajar y se lleva a cabo el descapote, posteriormente se barrena aplicando el plan de minada diseñado, se realiza la carga de explosivos y se procede a la voladura primaria, moneo, tumba y rezagado, carga y acarreo a planta de trituración.

El proceso de trituración arrojará como producto trozos de menor tamaño que normalmente son de 4" a 6", que serán calcinados en hornos verticales. La trituración secundaria se

realiza cuando se requieren fragmentos de menor tamaño y se tienen hornos rotatorios para calcinar.

Calcinación. La cal es producida por calcinación de la caliza y/o dolomita triturada por exposición directa al fuego en los hornos. En esta etapa de rocas sometidas a calcinación pierden bióxido de carbono y se produce el óxido de calcio (cal viva).

Es importante que el tamaño de la roca sometida a calcinación sea homogéneo para la calcinación se realice en forma efectiva y en su totalidad en todos los fragmentos.

Clasificación. Se somete a cribado separando a la cal viva en trozo y en guijarros de la porción que pasará por un proceso de trituración y pulverización.

Trituración y pulverización. En este paso se realiza con el objeto de reducir más el tamaño y así obtener cal viva molida y pulverizada, la cual se separa de la que será enviada al proceso de hidratación.

Hidratación. Consiste en agregar agua a la cal viva para obtener cal hidratada. A la cal viva dolomítica y alta en calcio se le agrega agua y es sometida a un separador de residuos para obtener cal hidratada normal dolomítica y alta en calcio. Únicamente la cal viva dolomítica pasa por un hidratador a presión y posteriormente a molienda para obtener cal dolomítica hidratada a presión.

Envase y embarque. La cal es llevada a una tolva de envase e introducida en sacos y transportada a través de bandas hasta el medio de transporte que la llevará al cliente.

La ceniza de bagazo de caña fue obtenida del ingenio azucarero “Constancia” del grupo Beta San Miguel, que se ubica en la comunidad de Tezonapa, Veracruz, México. La CBC es generada durante el proceso de producción del azúcar. Una vez que la caña es cultivada y transportada, se pesa y se descarga en un patio. Posteriormente pasa a un proceso de molienda, donde la caña se fracciona con cuchillas rotatorias y con una desfibradora antes de molerla para facilitar la extracción del jugo mediante mazas de seis molinos. Se utiliza agua en contracorriente para ayudar a la extracción del 94 ó 95% de la azúcar contenida en la caña. El remanente queda en el bagazo residual y este es utilizado como combustible en las calderas. Las cenizas generadas como desecho de la combustión son atrapadas por medio de aspersión con la finalidad de no contaminar el medio ambiente. Finalmente, éstas son desechadas y depositadas como material de relleno en terrenos baldíos a cielo abierto.



El lote de CBC utilizado para el presente experimento fue recolectado de uno de los terrenos que es propiedad del ingenio azucarero. En la Figura 3.5b se muestra el tiradero a cielo abierto de donde se recolectó la ceniza de bagazo de caña de azúcar utilizado en la presente investigación.

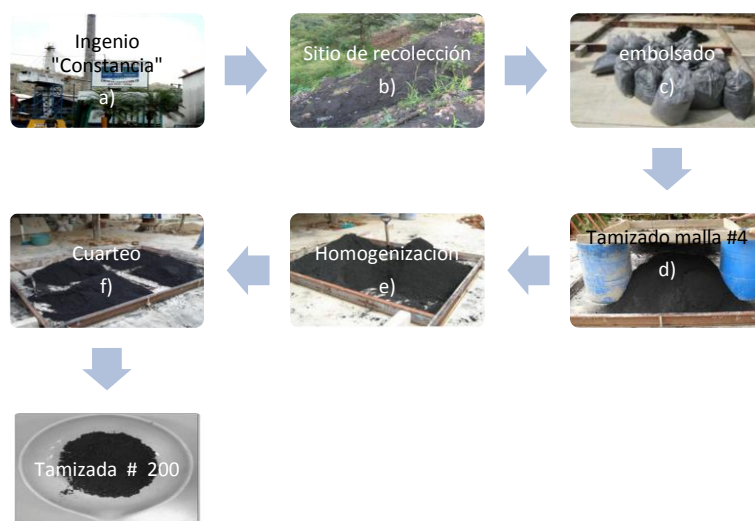


Figura 3.5 Obtención de la ceniza de bagazo de caña

La CBC fue recolectada en bolsas de plástico para su traslado a la Ciudad de Oaxaca (figura 3.5c).

Una vez recolectada la CBC se secó al sol y se cribó por la malla #4 para eliminar partículas mayores a 4.75mm (figura 3.5d). En la figura 3.5 se muestra la ceniza homogenizada, posteriormente se realizó el cuarteo y se tomaron muestras representativas de cada parte para su uso (figura 3.5f). Finalmente, la ceniza fue cribada por el tamiz # 200 (75µm).

Los nemátodos entomopatógenos (*Steinernema glaseri*) utilizados fueron proporcionados de una cepa original del Laboratorio de Entomología de la UC Davis. Para la obtención de NEP se emplea un hospedero para la reactivación de los nemátodos en este caso fueron larvas del último instar de *Phyllophaga spp.* Posteriormente se hace una reproducción masiva *in vivo* para la obtención de los nemátodos a través del método propuesto por Kaya y Stock (1997). Dicho método consiste en lo siguiente: se colocan larvas sobre papel filtro de *G. Mellonella* en una caja de Petri de plástico de 9.5 cm de diámetro. Mediante una

micro pipeta graduada a 1000  $\mu\text{L}$  se inocularon  $200\pm 10$  nemátodos por caja, suspendidos en  $600\pm 30\mu\text{L}$  de agua bidestilada.



Figura 3.6 Proceso de obtención de los NEP

Pasados tres días de infestadas las larvas, se pasaron a trampas White, los nemátodos al de las larvas se desplazan por el papel filtro húmedo y llegan al agua bidestilada de donde se colectaron para almacenarlos a  $11\pm 1$  °C antes de utilizarse (Figura 3.6).

#### b) Caracterización de los materiales

En esta fase se llevó a cabo la caracterización de los materiales (diatomita, bentonita, cal y ceniza de bagazo de caña), a través de 6 técnicas. Primeramente, se realizó el estudio de la composición química mediante la estimación de los óxidos mayores de los materiales. Este análisis se realizó en el Servicio Geológico Mexicano con la finalidad de conocer la cantidad de sílice y alúmina presentes en cada uno de ellos. Los métodos empleados fueron gravimétricos y Emisión Atómica con fuente de plasma acoplado inductivamente (ICP).

Las pérdidas por calcinación de los materiales se cuantificaron con el método gravimétrico. Las muestras fueron preparadas mediante operaciones sucesivas de homogenización y partición hasta obtener muestras representativas con peso aproximado de 200g para

realizar los trabajos subsecuentes. Los equipos empleados para la preparación y análisis de las muestras fueron: balanza analítica y parrilla eléctrica para la digestión de los materiales (Figura 3.7).



Figura 3.7 Proceso de digestión de las muestras de D, B, C y CBC

Para la cuantificación de los elementos contenidos en los materiales se empleó el método de ICP utilizando un espectrómetro de emisión óptica marca Perkin Elmer, modelo óptima 8300, el cual se muestra en la Figura 3.8.



Figura 3.8 Espectrómetro Perkin Elmer Modelo 8300

La identificación de las fases mineralógicas de los materiales se realizó mediante difracción de rayos X; con esta prueba se puede identificar la amorficidad y cristalinidad de los materiales base y de los aditivos. Los difractogramas se obtuvieron mediante un difractómetro Marca INEL, modelo EQUINOX 2000 (Figura 3.9), el cual se operó con Radiación  $\text{CoK}\alpha_1$ , detector Curvo110, Voltaje 220V, intensidad 20mA, velocidad de barrido 10 min, resolución 0.095FWHM, y tamaño de paso de 0.0315008.



Figura 3.9 Difractómetro de rayos X

Las bandas de los grupos funcionales que componen a cada uno de los materiales se obtuvieron por espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). El equipo empleado fue un Espectrómetro Frontier, Marca Perkin Elmer (Figura 3.10).



Figura 3.10 Espectrómetro Frontier, Marca Perkin Elmer

De la distribución de tamaños de partículas de los materiales (D, B, C y CBC) utilizados en esta investigación se realizó con el equipo mostrado en la Figura 3.11 propio de la técnica de difracción de rayos láser, con las especificaciones técnicas de la tabla 3.3.



Figura 3.11 Difractómetro Beckman Coulter LS13320

**Tabla 3.3** Especificaciones técnicas del equipo LS13320

|                       |                                    |
|-----------------------|------------------------------------|
| Potencia del láser:   | 5 mW, 4 mW (potencia de operación) |
| Longitud de onda:     | 750 nm                             |
| Vida media:           | 70,000 horas                       |
| Tipo de lámpara PIDS: | Tungsteno-halógeno                 |
| Índices eléctricos:   | 6 V, 1.7 A y 10 W                  |
| Rendimiento:          | 150 lumens a 2900°K                |
| Vida media            | 2000 hrs.                          |

Con el método de BET (Brunauer-Emmett-Teller) se realizó la medición del área superficial de los materiales. Para lo cual, las muestras se sometieron a desgasificación a 300°C durante 5 horas para su posterior análisis y medición de tamaño de poro, área superficial exterior y volumen de poro. El equipo empleado fue el ASAP 2020, marca Micromeritics a 700VA (Figura 3.12).



Figura 3.12 Equipo para determinación de área superficial: ASAP 2020, marca Micromeritics

Finalmente, se evaluó la morfología de los materiales empleando un microscopio electrónico de barrido JEOL6300, modelo JSM, con un alcance de 300 000 ampliificaciones, tamaño de paso de  $10^{-2}$  a  $10^{-5}$  amp y una resolución de 20KeV. Este equipo cuenta con un espectrómetro de rayos x por dispersión de energías, con el cual se determinan las intensidades relativas de los elementos presentes en el material dentro de un área de análisis de  $1\mu\text{m}^2$ . Este microanálisis es semi-cuantitativo y permite conocer elementos presentes en la muestra y su concentración aproximada. En la figura 3.13 se observa el procedimiento para el montaje de las muestras de los materiales sobre una cinta de grafito, y su metalización en oro en una evaporadora marca Dentum Vacuum, en un tiempo de recubrimiento de 2 minutos, a una presión de 20 millitorr.



Figura 3.13 a) metalizado de las muestras, b) acomodo de las muestras para su análisis y c) Microscopio electrónico de barrido JEOL 6300

### **3.2.3 Fase 3.- Elaboración y caracterización de las matrices granulares**

#### **3.2.3.1 Proceso de elaboración de las MGs**

En esta fase se elaboraron las matrices granulares de las 10 mezclas propuestas para las diferentes pruebas de evaluación. Primeramente se formó un núcleo en un cono trucado cuyo principio de funcionamiento de los silos con una caída de lecho fluidizado. El cono se llenó con material granular ( $5.726 \times 10^{-5} \text{ m}^3$  aproximadamente), posteriormente se adicionaron con una pipeta 200 $\mu\text{l}$  de agua des ionizada; se retiró la base del cono y por gravedad se obtuvieron núcleos, que posteriormente para continuar con el proceso de crecimiento y consolidación de las matrices granulares se llevaron a un plato provisto de una espiral de Arquímedes con los siguientes parámetros de trabajo: 12 rpm, 45segundos de tiempo de permanencia en el disco y un ángulo de inclinación de 27°. La estabilización mecánica de las MGs se basa en el principio reportado por Mendoza, (2012); Matadamas-Ortíz, et al (2014).

Una vez que se obtuvieron las matrices granulares se evaluó su resistencia mecánica, energía de deformación y absorción capilar. Las técnicas empleadas para la caracterización de las matrices granulares se describen a continuación:

#### **3.2.3.2 Evaluación de la resistencia a la compresión**

La resistencia mecánica fue investigada por compresión axial en las matrices granulares de manera individual. Las MGs obtenidas tiene una forma cuasi-esféricas con un tamaño en el rango de 9-16mm y un peso que oscila entre 0.2 a 1.5 g. Para esta prueba se empleó un texturómetro TA XT2i de la marca Stable MicroSystem (Figura 3.14a). El método consistió en deslizar el punzón superior del texturómetro hacia la placa fija para que existiera contacto entre la matriz granular y el punzón registrándose de esta manera el valor de carga antes de la rotura (Figura 3.14 b).

Se utilizaron los siguientes parámetros de operación del texturómetro: Modo de ensayo Medida de fuerza de compresión, con una geometría o sonda P1R de hasta 2kN, velocidad pre-ensayo 5 mm/s, velocidad de desplazamiento del punzón 0.01mm/s, velocidad de retorno 10 mm/s, test distancia de ruptura 10mm, fuerza 4.99N, tiempo 5 sec, unidades Newtons, Sensibilidad 0.05N y rango de adquisición de datos 500 pps. El texturometro

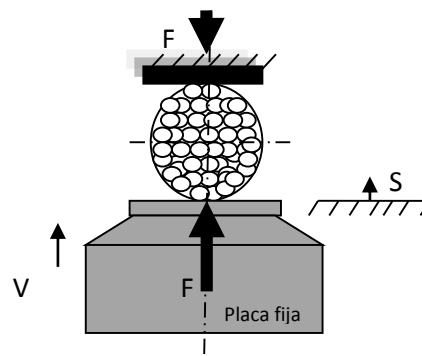
emplea el software Texture expert para la adquisición de datos de la prueba de compresión por cada una de las MGs ensayadas. Se obtienen 20040 datos de distancia recorrida, fuerza aplicada en cada punto así como el tiempo de recorrido en dicha distancia.

La información obtenida se graficó en Matlab R2012a. El código utilizado para el procesamiento de los datos y elaboración de las gráficas se muestra en el anexo A.

Las gráficas de resistencia a la compresión mostraron una gran variabilidad, por lo cual para su análisis se utilizó el promedio de las 6 réplicas por mezcla, por edad de maduración y con una distancia de desplazamiento de 7.5mm.



a)



b)

Figura 3.14 a) Texturómetro TA XT2i b) Principio de la prueba de compresión de la matriz (ASTM X 109-05)

### 3.2.3.3 Estimación del trabajo necesario para deformar las MGs

La metodología empleada para la estimación del trabajo necesario para la deformación de las MGs se calculó por el método de Integración numérica trapezoidal en Matlab R2012a.

Los datos se obtuvieron de las gráficas de resistencia a la compresión. De las gráficas obtenidas de cada una de las réplicas de las diez mezclas por cada edad de maduración se calcula el área bajo la curva. Se hace el análisis con las medias obtenidas de dicho cálculo, debido a la variabilidad de las MGs (Véase anexo B).



### 3.2.3.4 Método de absorción capilar

Las muestras de matrices granulares se colocan en una base y sumergen en aceite de linaza (Fig. 3.15) quedando el nivel de aceite 2mm por encima de la base. Durante la prueba se hacen mediciones de peso en los siguientes intervalos de tiempo: 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 600, 900, 1200, 1800, 2100, 2400, 2700 y 3600 segundos para llenar esencialmente los poros. Utilizando los valores de masa es posible calcular la absorción de acuerdo a una adaptación de la norma ASTM C 1585-04.

El contenido de aceite en todos los casos fue expresado como fracción de aceite con respecto al peso total en base seca y son expresados en porcentaje. Los experimentos fueron realizados en cuádruplas y debido a la variabilidad en tamaños de las MGs se obtendrá el promedio del porcentaje de absorción de las réplicas para su análisis.



Figura 3.15 Muestra de diatomita en la prueba de absorción.

### 3.2.4 Fase 4.- Elaboración y evaluación de las matrices granulares con NEP

El proceso para la reproducción de nematodos se efectuó en el Laboratorio de Control Biológico del CIIDIR-IPN Unidad Oaxaca de acuerdo con el método propuesto por Kaya y Stock (1997). La temperatura en este laboratorio es de  $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ , y el hospedero utilizado para la reproducción de los nemátodos fue la palomilla de la cera *Galleria mellonella* L. (Lepidópteros: Pyralidos).

El método de reproducción consiste en colocar larvas de *G. mellonella* en una caja de Petri de 5 cm de diámetro rotulada con la especie y fecha de infestación como se muestra en la

figura 3.16. A la caja se le había colocado previamente en el fondo papel filtro con un gramaje de 80 g/m<sup>2</sup>, un espesor de 0.170 mm y un tamaño de poro de 14-18 µm.



Figura 3.16 Larvas de *Galleria mellonella* infectadas por NEP

Las larvas se sumergieron durante 15 s en agua caliente a 55 °C, después en agua a 15 °C durante otros 15 s, y posteriormente se colocaron en cajas de Petri. Este tratamiento tiene la finalidad de evitar que las larvas pupen, además de disminuir su resistencia a la infestación. Enseguida, se inocularon 200 nemátodos ± 10 por larva utilizando una micro pipeta, graduada a 20 µL de agua bidestilada, con la finalidad de generar una humedad de 10 g/m<sup>3</sup> en el papel filtro, facilitando con ello la movilidad de los nemátodos y por consiguiente la infección de la larva.

Después de cinco días de infestadas las larvas se pasaron a trampas White de 15 x 8 cm con 45 mL de agua bidestilada. Los nemátodos al emerger de la larva se desplazaron por el papel filtro húmedo y llegaron al agua bidestilada de donde se colectaron para almacenarse durante una semana.

El agua bidestilada utilizada como medio para conservar los nemátodos, previo y durante el pelletizado, estaba libre de CO<sub>2</sub> y con un alto grado de esterilidad, lo cual evitó causar un daño al nematodo durante su conservación (Chen y Glazer, 2005).

La temperatura de almacenamiento en refrigeración fue de 6-8 °C. Después del almacenamiento a esta temperatura durante 1 semana, se sacaron para su encapsulamiento.

Los nemátodos se aclimataron a  $23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 6\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 24 h antes de ser pelletizados (Chen y Glazer, 2005).

Posteriormente se realizó una concentración adecuada de nemátodos en la solución, de manera que se asegura que por cada 200  $\mu\text{L}$  de solución acuosa se tuvieran  $1000 \pm 50$  nemátodos vivos, para alojar en la matriz granular (Girón, 2008).

Se utilizó el método de diluciones volumétricas (Petersen y Willis, 1972), que consiste en extraer cantidades de la solución y posterior a esto, tomar como mínimo cinco muestras para verificar la concentración resultante. Por medio del coteo repetido de  $10\mu\text{l}$  se estima la cantidad de organismos contenidos en una determinada cantidad de solución, dicha operación se repitió hasta lograr la concentración requerida (Girón, 2008).

Por la diferencia de peso entre los nemátodos y la solución, éstos tienden a precipitarse, por lo que al momento de realizar la toma de muestra se agitó la solución de manera que la distribución de los nemátodos fuera homogénea.

Con la concentración de nemátodos requerida en la solución se procedió a la producción de pellets con base en el procedimiento planteado en la fase 3. Con el propósito de tener una dosificación de  $1000 \pm 50$  NEP homogénea se mantuvo el contenedor de los nemátodos con agitación constante.

En cada mezcla de materiales se hizo limpieza del equipo para evitar la contaminación de las mezclas. Los parámetros de producción fueron los mismos utilizados en la elaboración de matrices granulares mencionados en la fase 3.

### **3.2.4.1 Índice de Supervivencia**

Para evaluar la supervivencia de los nemátodos se colocaron los pellets fueron en una caja Petri de 9 cm de diámetro y se le adicionaron 10 mL de agua bidestilada con el fin de proveerle la humedad que requiere el nemátodo para recobrar la movilidad; además esto facilita la visibilidad en el microscopio para realizar el conteo.

Se realizó el conteo con base en el método propuesto por Chen y Glazer (2005). Con la micro pipeta se tomó una muestra de 200  $\mu\text{L}$  de la solución formada por el pellet disuelto y se llevó al microscopio estereoscópico para contar nemátodos vivos y muertos; los nemátodos vivos se identificaron porque presentan movilidad por sí mismos o al ser

estimulados con una aguja. Una vez terminada la observación de la muestra, ésta se regresó a la solución madre y se repitió la operación tomando cinco muestras para cada pellet.

La supervivencia de los nemátodos se examinó con un microscopio estereoscópico marca Olympus con apertura numérica de 0.2, resolución de 600 pares de líneas por milímetro y zoom de 30x. Los días de conteo fueron los establecidos en el diseño experimental según la edad de maduración de los pellets.

## Capítulo IV Análisis de Resultados

En este Capítulo se presentan los resultados de los experimentos realizados durante las diferentes fases de la investigación.

### 4.1 Resultados de la caracterización de los materiales

En este apartado, se presentan los resultados de composición química, difracción de rayos X, espectroscopia de rayos infrarrojos, difracción de rayos láser, área superficial por el método de BET y microscopia electrónica de barrido que se realizaron a los materiales con la finalidad de conocer sus características físicas y químicas.

#### 4.1.1 Resultados de la composición química de los materiales

Las composiciones químicas de los materiales base (D y B) y aditivos (C y CBC) utilizados para la elaboración de la MGs se muestran en la Tabla 4.1. En dicha tabla, se observan los valores de los óxidos mayoritarios presentes en los materiales; además, se muestran los requisitos establecidos por la norma ASTM C618 12a para la identificación de los tipos de puzolanas. Las sumas de óxidos mayores ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) para D, B y CBC son mayores que 70%, y el contenido de calcio es menor que 10%, por lo cual se considera que tienen potencial puzolánico (ASTM C618- 12a), y se pueden clasificar como puzolanas naturales (Clase N). Lo anterior es posible porque la norma indica que materiales calcinados también pueden ser considerados como puzolanas naturales.

**Tabla 4.1** Resultados de las composiciones químicas de D, B, C y CBC

| Compuesto   | ASTM C618 12a |    |    | Material  |                    |        |                          |
|---|---------------|----|----|-----------|--------------------|--------|--------------------------|
|   | N             | F  | C  | Diatomita | Bentonita Cálctica | Cal    | Ceniza de Bagazo de caña |
| SiO <sub>2</sub>  |               |    |    | 83.95     | 63.60              | 0.28   | 59.56                    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |               |    |    | 3.11      | 14.25              | <0.03  | 13.62                    |
| Na <sub>2</sub> O   |               |    |    | <0.03     | 1.16               | <0.03  | <0.03                    |
| MgO   |               |    |    | <0.005    | 1.83               | 0.40   | 1.13                     |
| K <sub>2</sub> O  |               |    |    | 0.12      | 3.05               | <0.09  | 3.25                     |
| CaO   |               |    |    | 0.34      | 2.45               | 72.76  | 2.22                     |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |               |    |    | 1.62      | 3.68               | <0.10  | 5.52                     |
| FeO   |               |    |    | <0.01     | <0.01              | <0.01  | 0.7                      |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   |               |    |    | <0.06     | 0.11               | <0.06  | 0.96                     |
| MnO   |               |    |    | 0.01      | 0.04               | <0.003 | 0.33                     |
| PxC   | 10            | 6  | 6  | 11.13     | 9.28               | 26.32  | 10.78                    |
| Σ SiO <sub>2</sub> +<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 70            | 70 | 50 | 88.68     | 85.68              | --     | 78.7                     |

Los resultados del análisis químico indican que el principal constituyente en la diatomita es sílice (Aydin, 2007) y que tiene una cantidad significativa de alúmina (Wen-Tien, 2004; Hossam-Eiden, 2010), mientras que la bentonita está constituida principalmente por sílice y alúmina, además tiene CaO (2.45%) y Mg (Salem, 2015). La CBC presenta la composición química apropiada para la aplicación como una puzolana (Cordeiro, 2009) por su contenido de sílice, alúmina y óxido de hierro (III), y por su bajo contenido de CaO.

Con base en el análisis de la composición química de los materiales se puede concluir que tienen un alto potencial puzolánico; sin embargo, para que la reacción puzolánica se lleve a cabo se requiere de un medio altamente alcalino como el creado por la cal (Malhotra, 1994).

#### 4.1.2 Resultados de Difracción de Rayos X

En la Figura 4.1 se muestran los difractogramas de los materiales utilizados en este estudio, y en la Tabla 4.2 un resumen de las especies mineralógicas encontradas. En la figura se puede apreciar que la D y CBC definen un halo amorfo entre 15-35° del ángulo 2θ, lo cual es acorde con estudios de investigación anteriores (Bahurudenn, 2015; Li, 2014; Sun, 2013;

Cordeiro, 2009; Wen-Tien, 2006; Wen-Tie, 2004). Estos dos materiales se componen principalmente de sílice amorfa y puede ser utilizados como materiales cementosos suplementarios (Bahurudeen, 2015).

Los difractogramas confirman que la diatomita contiene sílice en su fase mineralógica de ortoclasa y cuarzo (Li, 2014; Sun, 2013), mientras que la ceniza de bagazo de caña evidencia la presencia de cuarzo y cristobalita (Martirena, 1998), y calcita y magnetita (Subramanian, 2013). La sílice en estado amorfo es capaz de reaccionar químicamente con los iones de calcio en la cal, formando compuestos cementantes que estabilizan la matriz granular. La presencia de carbón en la CBC podría ser la causa de una limitada actividad puzolánica (Millogo, 2008).

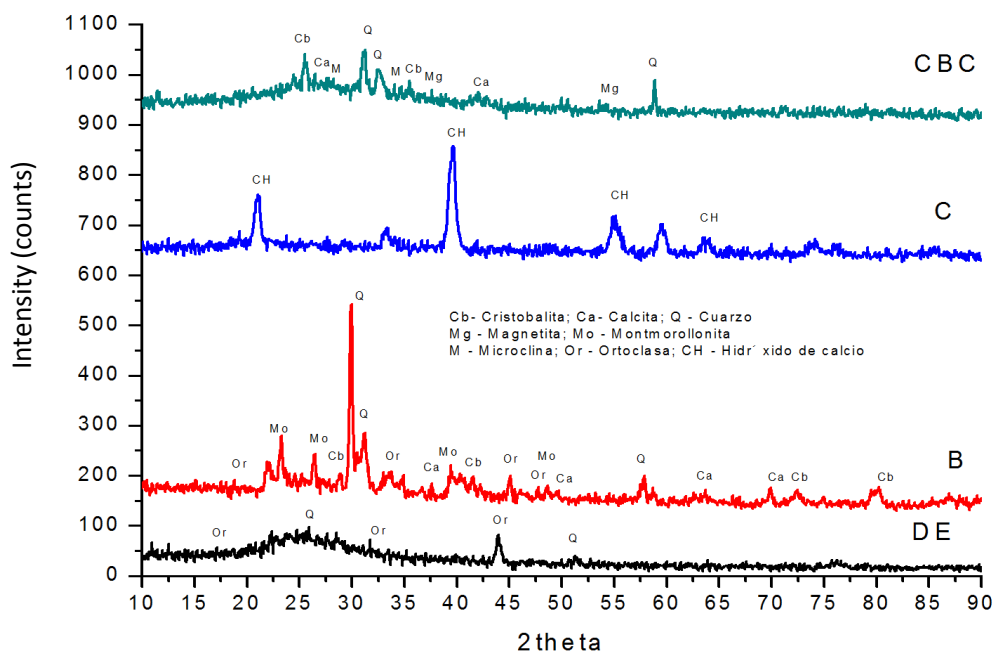


Figura 4.1 Difractogramas de la D, B, C y CBC

La bentonita muestra los picos característicos de montmorillonita (He, 2015; Caglar, 2009), cuarzo (Liu, et al, 2011) y cristobalita (Salem, 2015). La estructura cristalina de la bentonita consiste en capas de tetraedros de aluminosilicatos hidratados. La sustitución isomórfica

de  $Al^{+3}$  con  $Mg^{+2}$  altera negativamente el equilibrio de cargas de cristal y requiere adsorción de cationes ( $Na^{+2}$  y  $Ca^{+2}$ ) para equilibrar la carga (Ripke, 2000).

**Tabla 4.2** Especies mineralógicas de la D, B, C, CBC

| Especies minerales identificadas | Fórmula   |
|----------------------------------|---|
| <b>Diatomita</b>                 |   |
| Cuarzo                           | $SiO_2$   |
| Ortoclasa                        | $K(AlSi_3)O_8$  |
| <b>Bentonita</b>                 |   |
| Cuarzo                           | $SiO_2$   |
| Calcita syn                      | $Ca(CO_3)$  |
| Ortoclasa                        | $KAlSi_3O_8$  |
| Cristobalita                     | $Al_2O_3Na_2O_6SiO_2$                                 |
| Montmorillonita                  | $(Na,Ca)_{0,3}(Al, Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ |
| <b>Cal</b>                       |   |
| Portlandita                      | $Ca(OH)_2$  |
| Carbonato de Calcio              | $CaCO_3$  |
| <b>Ceniza de Bagazo de Caña</b>  |   |
| Cuarzo                           | $SiO_2$   |
| Calcita                          | $Ca(CO_3)$  |
| Cristobalita                     | $Al_2O_3Na_2O_6SiO_2$                                 |
| Magnetita                        | $Fe_3O_4$   |

### 4.1.3 Resultados de espectroscopía en el infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

La técnica de espectroscopía de FTIR se empleó para obtener información sobre los grupos funcionales que prevalecen en la D, B, C y CBC. Los picos observados en cada uno de ellos se muestran en la Figura 4.2 y un resumen de su ubicación en la Tabla 4.3.

Para la diatomita, las bandas características de silicato se observaron entre  $1400$  y  $400\text{ cm}^{-1}$ ; la banda de Si-O-Si, en el plano de vibración estiramiento asimétrico (Oladoja, 2014), apareció en  $1071\text{ cm}^{-1}$ . El pico del grupo OH de agua adsorbida, unido a la molécula de sílice, se observó en  $3638\text{ cm}^{-1}$ , mientras que el pico de la vibración de unión de la molécula



de agua atrapada en la matriz de sílice se observó en  $1.640\text{ cm}^{-1}$ . La banda característica de óxido de aluminio se observó entre  $1000\text{ y }500\text{ cm}^{-1}$ , con una banda de vibración de estiramiento de Si – O- Al en  $796\text{ y }690\text{ cm}^{-1}$ , (Bariana, 2013; Oladoja, 2014).

La bentonita contiene los espectros característicos de los silicatos, pero la bandas de menor intensidad en  $670\text{cm}^{-1}$  y  $420\text{cm}^{-1}$ , las cuales podrían atribuirse a feldespatos (Bankovic, 2013), debido a vibraciones Si-O-Si (Azhar, 2014). La banda a  $1637\text{cm}^{-1}$  se atribuye a la vibración de flexión característica de la calcita. La amplia banda alrededor de los  $3400\text{cm}^{-1}$  está asociada con OH-, mientras que el pico en  $3619\text{cm}^{-1}$  está asociado a las vibraciones de estiramiento de Al-OH y Mg-OH (He, 2015); además el pico  $1036\text{cm}^{-1}$ - $995\text{cm}^{-1}$  representa el Si-O una vibración de estiramiento que se asocia principalmente a la montmorillonita (Farmer, 1974; Klopogge, 2005).

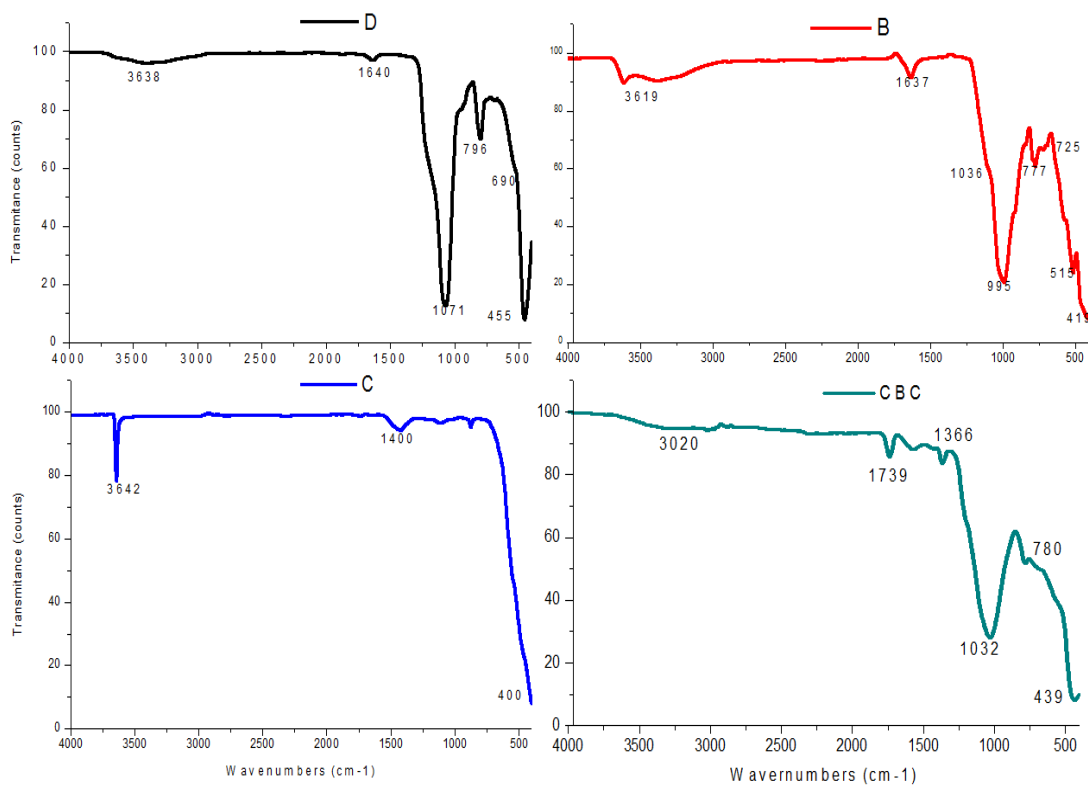


Figura 4.2 Espectros de FTIR para D, B, C y CBC

Para el caso de la ceniza de bagazo de caña las bandas características en  $3000\text{cm}^{-1}$  son debidas a vibraciones de OH, y la banda localizada en  $1739\text{-}1386\text{cm}^{-1}$  es típica de los carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ); en  $1032\text{ cm}^{-1}$  se identifica claramente la presencia de la banda correspondiente a las vibraciones de los enlaces Si – O del cuarzo (Frías, 2011). Además, la banda  $780\text{ cm}^{-1}$  se puede atribuir al Si-C (Nazriati, 2014).

En cuanto a la cal la banda a  $36420\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a las vibraciones de estiramiento OH de los grupos hidroxilo de la superficie interior (Madejovay Komadel, 2001; Eisazadeha, 2012). Las bandas de características a  $725$  y  $1400\text{cm}^{-1}$  se asocian con la absorción de la vibración de la calcita, que es la fase cristalina principal en los ligantes (Zhao, 2015).

**Tabla 4.3 Ubicación de los picos característicos de FTIR de los materiales utilizados**

| Longitud de onda                | Grupo funcional | Tipo de vibración       |
|---------------------------------|-----------------|-------------------------|
| <i>Diatomita</i>                |                 |                         |
| 3100-3700                       | OH              | Estiramiento            |
| 1071                            | Si-O-Si         | Estiramiento asimétrico |
| 796                             | Al-O-Si         | Estiramiento            |
| 690                             | Al-O-Si         | Estiramiento            |
| 455                             | O-Si-O          | Estiramiento simétrico  |
| <i>Bentonita</i>                |                 |                         |
| 3619                            | OH              | Estiramiento            |
| 1637                            | $\text{CaCO}_3$ | Estiramiento            |
| 995                             | Si – O – Si     | Deformación             |
| 777-725                         | Al – O – Si     | Estiramiento            |
| 695 – 515                       | Al -O- Si       | Estiramiento            |
| 419                             | Si-O            | flexión                 |
| <i>Cal</i>                      |                 |                         |
| 3642                            | OH              | Estiramiento            |
| 1400-725                        | $\text{CaCO}_3$ | Estiramiento            |
| <i>Ceniza de Bagazo de Caña</i> |                 |                         |
| 1739 - 1366                     | C=O             | Estiramiento            |
| 1032                            | Si – O – Si     | Estiramiento            |
| 780                             | Si – C          |                         |
| 692                             | Si-O            | Estiramiento            |
| 439                             | Si-O            | Estiramiento            |

#### 4.1.4 Resultados de difracción de rayos laser

La determinación del tamaño de partícula en un material es importante puesto que existe una relación directa entre su tamaño y su reacción puzolánica. En la Figura 4.3 se muestran las curvas de distribución volumétrica del tamaño de partículas para los materiales en estudio. Se observa que la D, B y CBC tienen entre un 10 y 30% de partículas de 45µm de tamaño lo que podría favorecer la reacción puzolánica (Cordeiro, 2009). La cal que es el activador tiene una moda de 168.9µm de tamaño de partícula, mientras que la D, B y la CBC tiene 18, 7.7 y 55.1µm respectivamente.

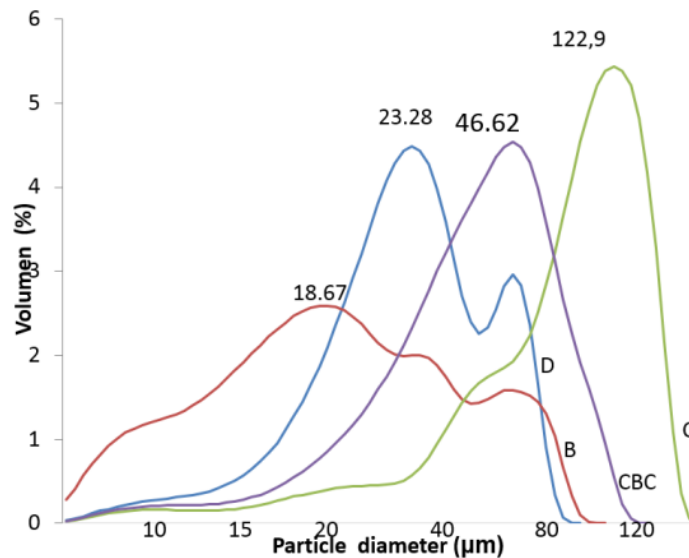


Figura 4.3 Distribuciones de tamaños de partículas para D, B, C y CBC

En la Tabla 4.4 se muestran los resultados obtenidos del análisis de tamaño de las partículas de los materiales obtenidos por difracción de rayos láser. Las partículas más finas están contenidas en la Bentonita y la Diatomita, esto es debido a su proceso de obtención puesto que ambas pasan por un proceso de trituración y molienda.

La ceniza de bagazo de caña pasa por un proceso de recolección y posteriormente es tamizada (malla #200) para trabajar con las partículas más finas y mejorar su reactividad (Bahurudeen, 2015; Ganesan, 2007).

**Tabla 4.4** Resumen de los resultados de la prueba de DRL

|         | D                   | B                   | C                   | CBC                 |
|---------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Volumen | 100%                | 100%                | 100%                | 100%                |
| Media   | 23.28 $\mu\text{m}$ | 18.67 $\mu\text{m}$ | 122.9 $\mu\text{m}$ | 46.62 $\mu\text{m}$ |
| Mediana | 17.22 $\mu\text{m}$ | 8.180 $\mu\text{m}$ | 115.9 $\mu\text{m}$ | 38.52 $\mu\text{m}$ |
| Moda    | 18.00 $\mu\text{m}$ | 7.775 $\mu\text{m}$ | 168.9 $\mu\text{m}$ | 55.13 $\mu\text{m}$ |

Los materiales presentan un amplia gamma en el tamaño de las partículas, con  $D_{50}$  valores que van de 8.81 micras a 115.9 micras. Sin embargo, la distribución de tamaño de partícula es complejo, pues la D y B presentan 2 y 3 poblaciones de partículas. Esta diferencia en el tamaño de las partículas condiciona la relación entre las fuerzas de cohesión, dependientes de la superficie de las partículas y las fuerzas inerciales y gravitacionales que dependen de la masa de las mismas, es decir, a menor tamaño de las partículas, las fuerzas de cohesión aumentan.

**Tabla 4.5** Tamaño de las partículas por % Volumen ( $\mu\text{m}$ )

| Material | $D_{10}$ | $D_{25}$ | $D_{50}$ | $D_{75}$ | $D_{90}$ |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| D        | 4.5      | 9.3      | 17.2     | 31.3     | 54.5     |
| B        | 1.1      | 3.0      | 8.81     | 23.5     | 56.3     |
| C        | 17.1     | 51.6     | 115.9    | 181.9    | 240.2    |
| CBC      | 7.8      | 18.8     | 38.5     | 65.6     | 97.3     |

#### 4.1.5 Resultados de la determinación de área superficial por el método de BET

En la Tabla 4.6 se presentan los resultados del análisis del área superficial de los materiales mediante el método de BET, incluyendo el volumen total de poros y la distribución de los tamaños de poros.

De acuerdo con la IUPAC (Schoonheydt, et al. 1995) la estructura de la D, B, C y CBC es mesoporosa (2-50nm), puesto que sus tamaños de poros son del orden de 35, 10, 32 y 5nm, respectivamente. Al incrementarse, el área superficial de los materiales se mejora la reactividad, la velocidad de disolución, la retención de humedad.

**Tabla 4.6** Características de los materiales analizados por el Método de BET

|   | Diatomita               | Bentonita               | Cal                     | Ceniza de Bagazo de caña |
|---|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|
| <i>Área superficial</i>   |                         |                         |                         |                          |
| Superficie de área de BET   | 9.61 m <sup>2</sup> /g  | 16.28 m <sup>2</sup> /g | 22.86 m <sup>2</sup> /g | 37.49 m <sup>2</sup> /g  |
| <i>Volumen de poro</i>  |                         |                         |                         |                          |
| BJH Adsorción volumen acumulado de poros entre 1,7000 nm y 300,0000 nm de diámetro: | 0.02 cm <sup>3</sup> /g | 0.10 cm <sup>3</sup> /g | 0.39 cm <sup>3</sup> /g | 0.10 cm <sup>3</sup> /g  |
| <i>Tamaño de poro</i>   |                         |                         |                         |                          |
| Adsorción anchura de poro promedio (4V / A por BET):                                | 35.65 nm                | 10.05nm                 | 32.52 nm                | 5.07 nm                  |

#### 4.1.6 Resultados de Microscopía Electrónica de Barrido

En la Figura 4.4 se muestran las imágenes de MEB de los materiales analizados. Se observa el carácter heterogéneo de los materiales puesto que se observan las partículas de diversos tamaños y formas en todas las imágenes de baja magnificación. Para el caso de la diatomita se observan claramente las diatomeas *Coscinodisophyceae* (simetría radial) y *Fragilariophyceae* (simetría bilateral, esternón o pseudolateral) con los poros abiertos que le dan capacidad para atrapar sólidos (Sun, 2013).

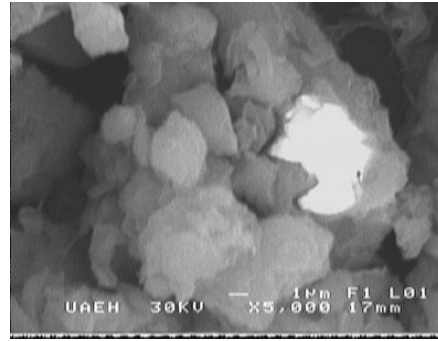
En la bentonita se pueden apreciar placas laminares características de mineral esmectítico identificado en DRX, con cavidades (galerías) entre placas discontinuas en sus unidades básicas estructurales.

En la cal se pueden ver los cristales de hidróxido de calcio que pueden estar solos o conformando pequeños aglomerados esféricos.

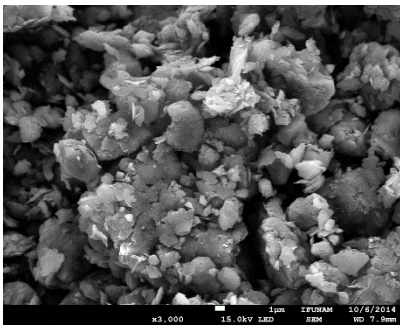
Finalmente, en la CBC se observan diferentes tamaños y formas de las partículas lo que da como resultado un material heterogéneo (Driemeier, 2011). Sin embargo, las partículas pueden clasificarse en los siguientes tres grupos principales: prismáticas, esféricas y fibrosas. Algunos investigadores mencionan que las partículas prismáticas están constituidas principalmente de Si y O, que las esféricas de Si, O, Na, K, Al, Mg y Ca (Batra, 2008), mientras que las fibrosas son principalmente de carbono (Batra, 2008; Umamaheswaran, 2008).



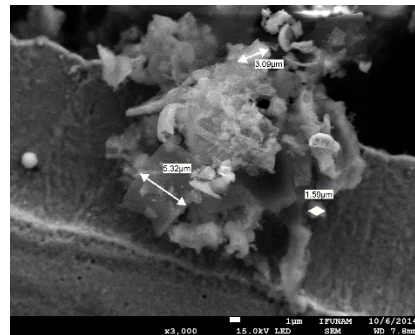
a) Micrografía de la D a 2700x



b) Micrografía de la B a 5000x



c) Micrografía de la C a 3000x



d) Micrografía de la CBC a 3000x

Figura 4.5 Micrografías de los materiales investigados

## 4.2 Resultados de las pruebas de resistencia

### 4.2.1 Resultados de la resistencia a la compresión axial de las MG de Diatomita y de la combinación de Diatomita con aditivos

Las MGs obtenidas por el método de rodadura no fueron uniformes en tamaño, aunque su forma fue aproximadamente esférica sus diámetros estuvieron en un rango de 10 a 16 mm. Este efecto de diversidad de tamaños fue más evidente en las mezclas que contenían cal y ceniza de bagazo de caña (Figura 4.6). Las MGs se sometieron a la prueba de carga de compresión axial y se registraron las historias de las cargas hasta que dichas MGs se deformaron seis mm a diferentes edades de maduración. Se ensayaron seis réplicas por

cada mezcla en estudio; sin embargo, por brevedad se presentan solamente los valores promedio de cada mezcla.

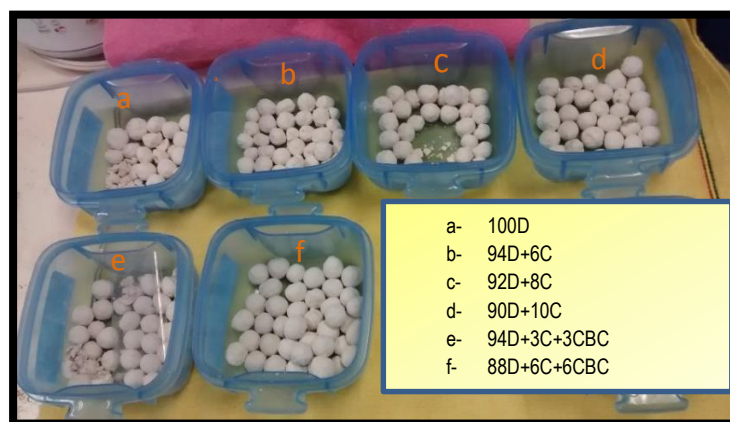


Figura 4.6 Aspecto de las MG de D y sus diferentes combinaciones con aditivos

Los resultados de resistencia a la compresión axial de las MGs elaboradas a base de D con y sin aditivos a tres días de maduración se muestran en la Figura 4.7.

Los resultados muestran que la adición de C contribuye al mejoramiento de la resistencia (Figura 4.7a), por ejemplo, las mezclas de 92D+8C y 90D+10C presentaron una resistencia a la compresión mayor al 50% con respecto a la D, mientras que la resistencia de la mezcla de 94D+6C fue solamente 1% mayor que la D.

En el caso de las mezclas con la combinación D+C+CBC las resistencias registradas fueron menores que las de la solamente D. Para la mezcla con 94D+3C+3CBC se obtuvo una resistencia 25% menor que la de la mezcla con D, mientras que para la mezcla de 88D+6C+6CBC la reducción fue del 50%.

Al comparar las resistencias de las mezclas que contienen C, es decir, la combinación de 94D+6C y 90D+10C contra la que contenía 94D+3C+3CBC se experimentaron incrementos de 4 y 21%, respectivamente; sin embargo, cuando se comparan con la mezcla de 88D+6C+6CBC este efecto se revirtió puesto que se registraron incrementos en la resistencia de 137 y 125%, respectivamente.

En la Figura 4.7a también se identifica una zona definida por el rango de 0 a 1 mm de desplazamiento, la cual corresponde a la fluencia de los materiales. Para un mejor análisis se presenta una magnificación de la zona en la Figura 4.7b en la cual se observa un comportamiento cuasi-elástico (Antoniuk et al., 2005; Omarov et al., 2012) de las mezclas, en donde las combinaciones de D+C parecen exhibir una mayor rigidez que las mezclas que contienen la mezcla de D+C+CBC, y estas últimas parecen mostrar mayor rigidez que la mezcla con solo diatomita.

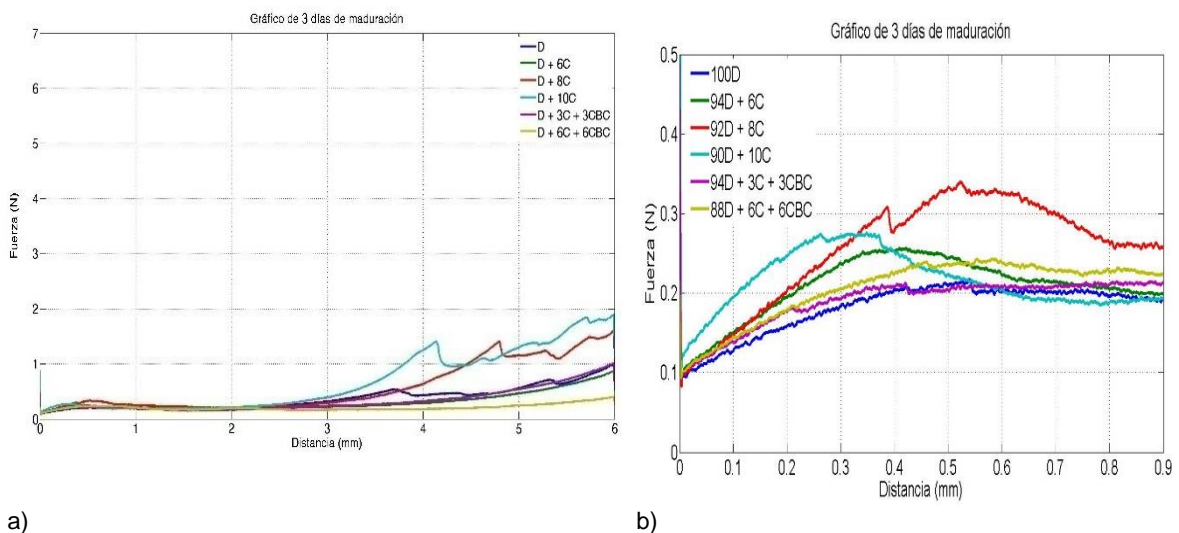


Figura 4.7 Gráficas fuerza-desplazamiento de la MGs elaboradas con D y D+aditivos obtenidas a 3 días de maduración

Los resultados de la resistencia a la compresión de las MGs en estudio obtenidos a 12 días de maduración se muestran en la Figura 4.8a. Para esa edad las mezclas con adición de C nuevamente mostraron incremento en resistencia con respecto a la D, es decir para la combinación de 92D+8C se obtuvo un 90% de incremento y para las mezclas de 90D+10C y 94D+6C fue de 20%.

En cuanto a la mezcla con 94D+3C+3CBC se obtuvo un incremento del 15% con respecto a la D, mientras que la mezcla con 88D+6C+6CBC registró una disminución del 20%.

Las MGs elaboradas con las mezclas 94D+6C, 92D+8C y 90D+10C fueron más resistentes que la mezcla 94D+3C+3CBC en 30%, 45% y del 67 %, respectivamente; mientras que las



mismas mezclas comparadas con la mezcla 88D+6C+6CBC experimentaron decrementos de 47%, 34% y 75%, respectivamente.

En esta edad de maduración también se observa una zona de fluencia de los materiales (Figura 4.8b). El punto de fluencia para la D se localiza en aproximadamente 0.2mm de desplazamiento, mientras que para el resto de las mezclas en un rango de 0.3 a 0.6mm. Esto evidencia el mejoramiento de la rigidez de las mezclas como resultado de la adición de C y CBC, especialmente de aquellas que contienen C.

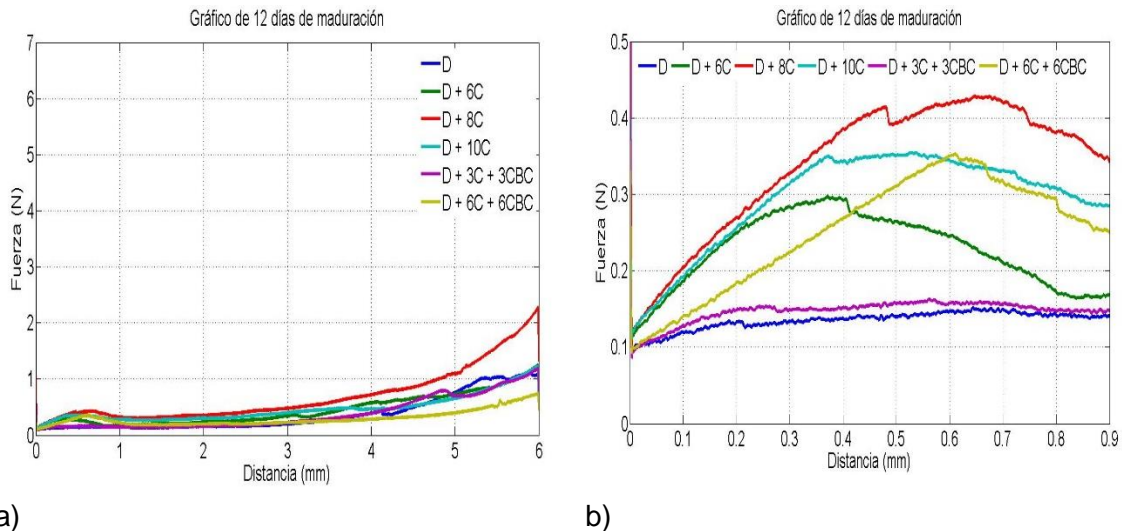


Figura 4.8 Gráficas fuerza-desplazamiento de las MG elaboradas con D y D+aditivos obtenidas a 12 días de maduración

Los resultados de la resistencia a la compresión obtenidos a 21 días de maduración se muestran en la Figura 4.9. Para esta edad las mezclas con 94D+6C, 92D+8C y 90D+10C incrementaron su resistencia de manera notoria con respecto a la mezcla D en un 87%, 212% y 337% respectivamente. Por otra parte, las mezclas de 94D+3C+3CBC y 88D+6C+6CBC mostraron un mejoramiento en relación con la D de solamente un 20%.

De manera similar que en las edades anteriores, para 21 días las mezclas 94D+6C, 92D+8C y 90D+10C mostraron incrementos en resistencia de 50%, 150% y 250% con respecto a las mezclas 94D+3C+3CBC y 88D+6C+6CBC.

En la Figura 4.9b se aprecia una vez más el mejoramiento en la rigidez en la zona de fluencia de las mezclas con 8 y 10% de C.

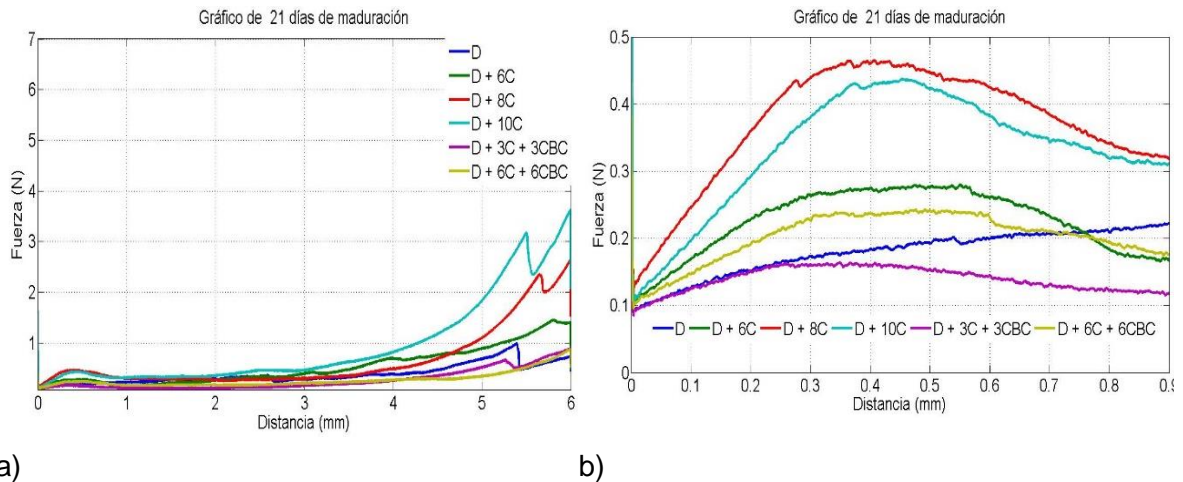
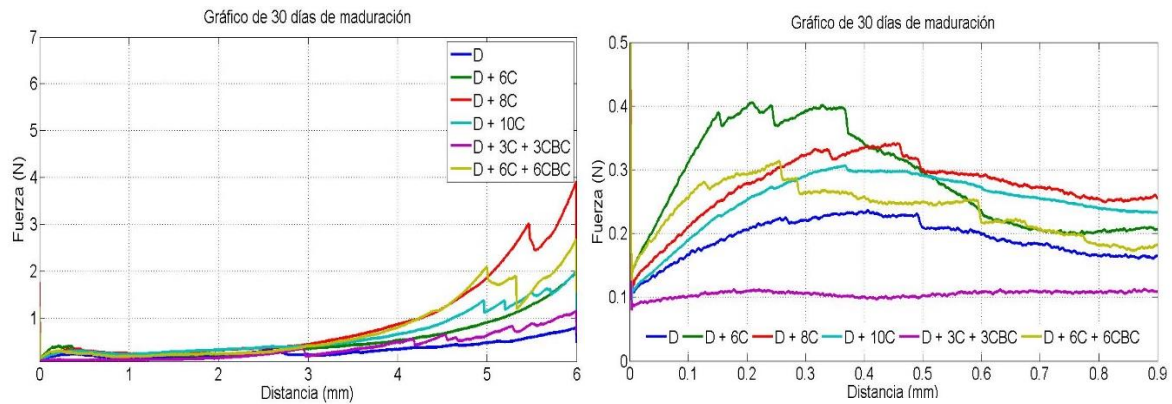


Figura 4.9 Gráficas fuerza-desplazamiento de las MG elaboradas con D y D+aditivos obtenidas a 21 días de maduración

Finalmente, en la Figura 4.10 se muestran los resultados de resistencia a la compresión de las MGs a 30 días de maduración. Las MGs elaboradas con las mezclas de 94D+6C y 90D+10C mostraron un incremento del 100% en la resistencia con respecto a la D, mientras que la mezcla de 92D+8C mostró un incremento del 280% con respecto a la D, mientras que las mezclas de 94D+3C+3CBC y 88D+6C+6CBC presentaron un mejoramiento del 30 y 150% respectivamente.

Las MGs preparadas con las mezclas 94D+6C, 92D+8C y 90D+10C tuvieron resistencias más altas en 70, 292 y 70% con respecto a la mezcla 4D+3C+3CBC. La resistencia de la matriz preparada con la mezcla 92D+8C tuvo una resistencia 65% más alta que la mezcla 88D+6C+6CBC; no obstante, es importante destacar que esta última mostró un incremento de 20% con respecto a las mezclas 94D+6C y 90D+10C.

A 30 días de maduración la zona de fluencia de los materiales (Figura 4.10b) está bien definida.



a) b)  
 Figura 4.10 Gráficas fuerza-desplazamiento de las MG elaboradas con D y D+aditivos obtenidas a 30 días de maduración

La zona de fluencia señalada en esta edad de maduración difiere de la tendencia característica mostrada en las edades anteriores. En esta etapa de maduración se observan incrementos de pendiente en rango elástico de deformación de las MG (Antoniuk et al., 2005). Lo anterior es el resultado de la pérdida de humedad que experimentan las MGs y de la conformación de su estructura en capas como se pueden observar en la Figura 4.11.

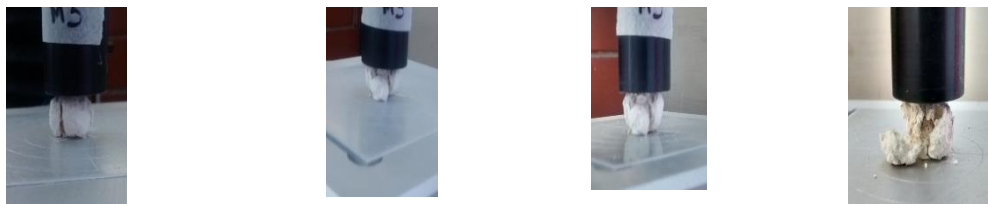


Figura 4.11 Estructura en capas de la MG de D

#### 4.2.2 Resultados de la resistencia a la compresión axial de las MGs elaboradas con las mezclas de B+D y la combinación de B+D+CBC

Las MGs elaboradas con B+D también fueron cuasi-esféricas, y muestran uniformidad en tamaño y peso, independientemente de la proporción de materiales que la conforman.

Por lo anterior, como se menciona en la sección Metodología se adicionó a la B un 5% de D para obtener MG uniformes y tomar esta mezcla como control. La D provee de soporte

estructural a la bentonita cálcica (Chan, 2011) formando MGs más compactas y con forma cuasi-esférica (Figura 4.12).

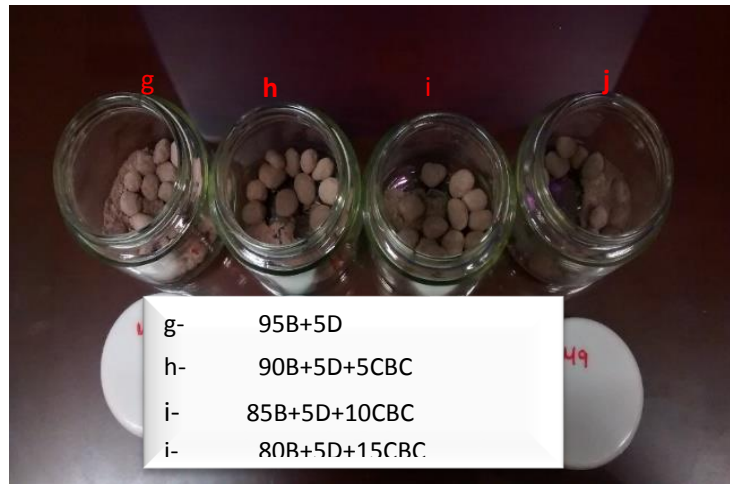


Figura 4.12 Aspecto de las MG de 95B+5D y las diferentes combinaciones con CBC como aditivo

En la Figura 4.13 se muestran los resultados de resistencia a la compresión de las MGs evaluadas a 3 días de maduración. Las MGs elaboradas con 90B+5D+5CBC, 85B+5D+10CBC y 80B+5D+15CBC muestran mejoramiento de resistencia a la compresión del 80%, 10% y 15% con respecto al control.

En esta etapa de maduración las MGs muestran un comportamiento plástico. La estructura de las MGS es más densa por lo cual presenta una mayor resistencia mecánica, esto puede deberse a la penetración de moléculas de agua en sus redes estructurales (He, et al. 2015).

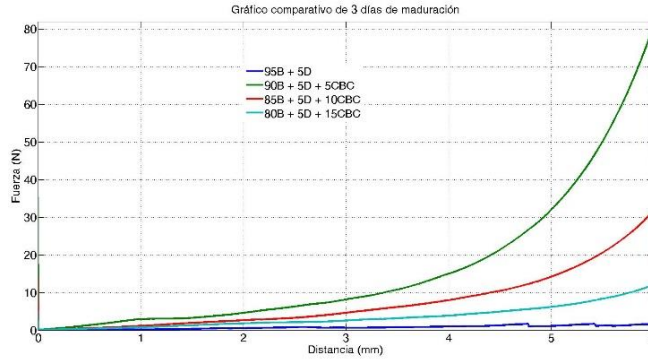


Figura 4.13 Gráficas esfuerzo-desplazamiento de las MG elaboradas con B+D y B+D+CBC obtenidas a 3 días de maduración

Los resultados de la resistencia a la compresión de las MGs a 12 días de maduración se muestran en la Figura 4.14. En esta etapa de maduración se observa que la mezcla de B+D muestra un incremento en su resistencia de un 90% con respecto a la resistencia que mostró a los 3 días de maduración. Además se observa que las MGs que fueron adicionadas con 5, 10 y 15% de CBC muestran una disminución en la resistencia del 51% y 78% con respecto de la mezcla control.

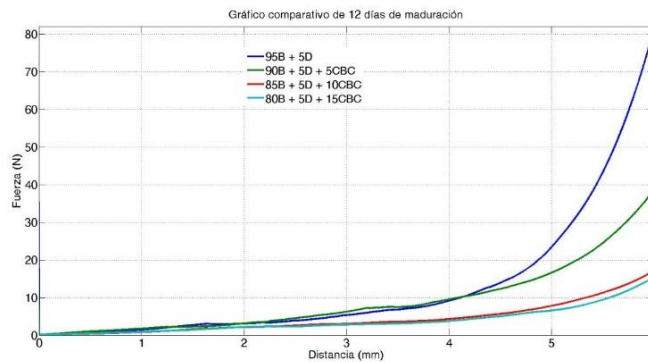


Figura 4.14 Gráficas esfuerzo-desplazamiento de las MG elaboradas con B+D y B+D+CBC obtenidas a 12 días de maduración

En la Figura 4.15 se muestran los resultados de la resistencia a la compresión de las MGs a 21 días de maduración. Los resultados a esta edad muestran nuevamente un evidente efecto de reducción de la resistencia de las MGs que se les adicionó CBC. En esta etapa de maduración se considerará el valor de resistencia para la mezcla de B+D de 72N. Para

las mezclas de 80B+5D+15CBC, 85B+5D+10CBC y 90B+5D+5CBC la disminución en la resistencia fueron del 93, 83 y 70% con respecto a la mezcla control.

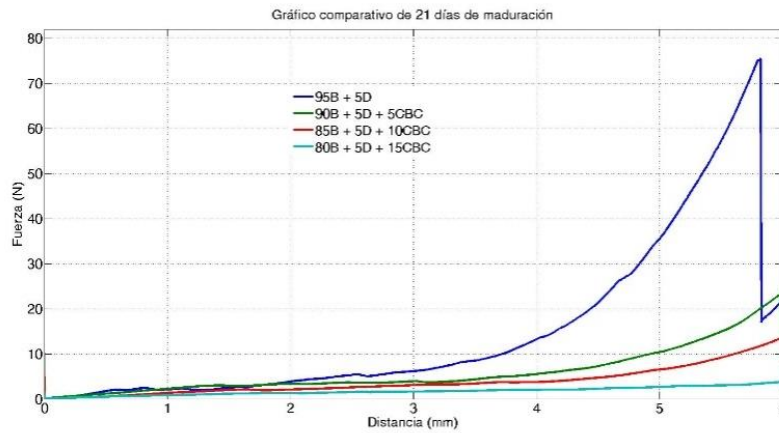


Figura 4.15 Gráficas de esfuerzo-desplazamiento de las MG con B+D y B+D+CBC obtenidas a 21 días de maduración

Los resultados de la resistencia a la compresión a 30 días de maduración, los cuales se muestran en la Figura 4.16 indican que el mismo comportamiento que en las edades de 12 y 21 días de maduración. Es decir, la MG elaborada con la mezcla conteniendo 95B+5D fue la más resistente, y la adición de 5, 10 y 15% de CBC contribuyó a la reducción de su resistencia en 50, 75 y 90%.

El comportamiento de las resistencias a 12, 21, y 30 días de maduración es completamente opuesto al observado a 3 días, en donde los resultados sugieren que la adición de CBC mejora la resistencia de la matriz de B+D. Este efecto es interesante y se abordará posteriormente en la sección de discusión.

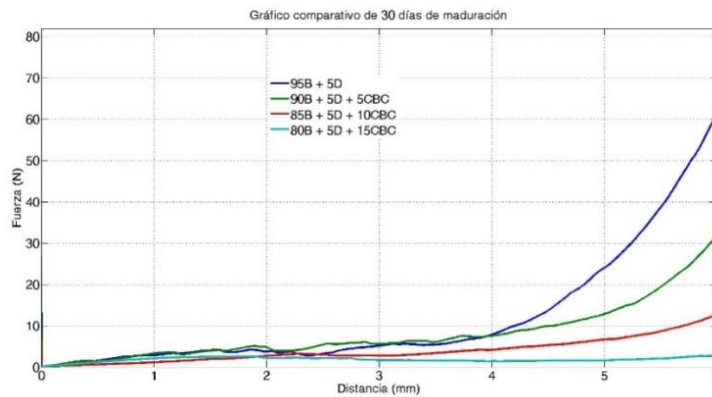


Figura 4.16 Gráficas esfuerzo-desplazamiento de las MG elaboradas con B+D y B+D+CBC obtenidas a 30 días de maduración

Las MGs elaboradas con material base B+D está conformado por un conglomerado de partículas que forman una unidad llamada BlackBerry structure (Iveson, 2001).



Figura 4.17 Estructura de una capa (blackberry structure) de la MG de B+D

### 4.2.3 Estimación del trabajo necesario para deformar las MG

En la sección de Marco Referencial (2.2.5.5) se estableció que otro parámetro para evaluar el efecto de los aditivos en las características de las MGs, el cual es diferente de la resistencia a la compresión aunque depende de ella, es el trabajo necesario para deformar las MGs una distancia específica.

También se estableció que el trabajo se puede obtener mediante el producto de la historia de cargas multiplicada por la historia de desplazamientos de los resultados de una prueba de resistencia a la compresión axial. Es decir, se calculó mediante la estimación del área bajo la curva de las mediciones registradas durante tal ensayo.

En la Tabla 4.7 se muestran los trabajos promedio calculados para las mezclas base D ensayadas a las cuatro edades de maduración.

Es conveniente mencionar nuevamente que las MGs no fueron uniformes en tamaño, teniendo diámetros en el rango de 10 a 16 mm. Este hecho ocasionó que unas curvas se extendieran más que otras a pesar de haber alcanzado la carga máxima. Por tal motivo, se decidió que se utilizara una distancia de deformación mayor que para el cálculo de la resistencia, es decir, en este caso para el cálculo del trabajo se utilizó 7.5mm.

**Tabla 4.7** Trabajo necesario para deformar las MGs de D más aditivos a 7.5mm

| Tiempo de maduración (días) | Mezclas        |        |        |         |             |             |
|-----------------------------|----------------|--------|--------|---------|-------------|-------------|
|                             | D              | 94D+6C | 92D+8C | 90D+10C | 94D+3C+3CBC | 88D+6C+6CBC |
|                             | Trabajo (N*mm) |        |        |         |             |             |
| 3                           | 5.50           | 4.85   | 8.81   | 5.99    | 3.72        | 2.62        |
| 12                          | 3.01           | 5.96   | 10.04  | 9.43    | 4.67        | 4.30        |
| 21                          | 2.60           | 6.58   | 14.09  | 10.07   | 4.83        | 4.49        |
| 30                          | 2.69           | 6.95   | 14.85  | 12.36   | 5.33        | 5.66        |

Los resultados, también presentados en la Figura 4.17, muestran que el trabajo necesario para deformar la MG elaborada a base de D disminuyó conforme transcurrió el tiempo. Esto puede asociarse a la pérdida de humedad (Morgeneyer, 2004; Bika, et al. 2001) de las MGs, puesto que las partículas de D no reaccionan con el agua de mezclado (Kaufhould, et al. 2008; Coury and Aguiar, 1995; Borgel-Espinoza, 2007) y al inicio del experimento se mantienen unidas principalmente por efectos físicos.

Los resultados también muestran que la adición de C mejoró significativamente las MGs que la contienen, puesto que el trabajo necesario para deformarlas fue evidentemente mayor que para las MGs elaboradas con D. Esto ocurrió especialmente para la adición de 8 y 10% de C. El incremento en el trabajo es el resultado de, no solamente la ocurrencia del fenómeno de aglutinamiento de las partículas de D ocasionado por presencia de la cal, sino también se observa el mejoramiento en la resistencia de las MGs como resultado de la reacción química entre los ingredientes de la mezcla conforme transcurre el tiempo para formar nuevos compuestos cementantes (Karatepe, 2004).

En cuanto a las MGs elaboradas con la combinaciones de D+C+CBC se observó que el trabajo registrado, aunque fue mayor que aquel para las MGs con solo D, fue menor que los de las MGs que contenían C como aditivo estabilizante. De manera similar que en las MGs con C, para estas mezclas se observa el incremento del valor del trabajo conforme transcurre el tiempo; sin embargo, en este caso aunque es evidente no es tan significativo. Los resultados no muestran diferencia entre los valores de los trabajos de las MGs con 3 o 6% de CBC. Este mejoramiento de las MGs puede atribuirse también a efectos físicos, ya que una posible reacción entre el sílice amorfo contenido en la D y la CBC con la cal es



más probable de ocurrir a edades mayores que las consideradas en el presente estudio (Martirena, 1998; Frías, 2011).

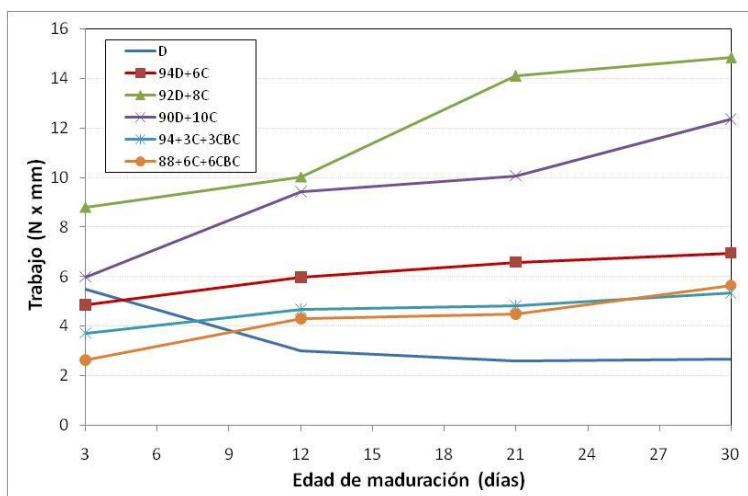


Figura 4.18 Trabajo de deformación para las MGs elaboradas con D y D+aditivos

En la Tabla 4.8 se muestran los trabajos promedio calculados para las mezclas base B+D ensayadas a las cuatro edades de maduración.

**Tabla 4.8** Trabajo necesario para deformar las MG de 95B+5D más CBC a 7.5mm

| Tiempo de maduración (días) | Mezcla         |             |              |              |
|-----------------------------|----------------|-------------|--------------|--------------|
|                             | 95B+5D         | 90B+5D+5CBC | 85B+5D+10CBC | 80B+5D+15CBC |
|                             | Trabajo (N*mm) |             |              |              |
| 3 días                      | 56.48          | 45.81       | 19.42        | 14.72        |
| 12 días                     | 66.17          | 64.81       | 33.26        | 17.24        |
| 21 días                     | 100.79         | 88.71       | 33.60        | 20.85        |
| 30 días                     | 316.96         | 120.12      | 72.75        | 21.08        |

Los resultados, también presentados en la Figura 4.18, muestran que el trabajo necesario para deformar la MG elaborada con 95B+5D se incrementó conforme transcurrió el tiempo. Esto puede asociarse a la formación de nuevos productos, así como a las características físico-químicas de la bentonita. La unión catiónica en la bentonita generalmente es débil, por lo que el agua puede entrar fácilmente entre las láminas de bentonita, ocasionando que

se separen, (García-Rodríguez, 2013) y por lo tanto permitir que se aglutinan las partículas de B+D para favorecer la formación de las MGs.

Los resultados también muestran que la mezcla de B+D presenta una mayor resistencia a la deformación con respecto a las mezclas que se les adicionó CBC en cada una de las etapas de maduración.

En cuanto a las MGs elaboradas con las combinaciones de B+D+CBC se observó que el trabajo registrado hasta los 30 días, fue menor que aquel para las MGs con solo B+D. De manera similar que en las MGs con B+D, para estas mezclas se observa el incremento del valor del trabajo conforme transcurre el tiempo. Los resultados muestran diferencia entre los valores de trabajos de las MGs con 5,10 y 15% de CBC. Para el caso de los contenidos de 5 y 10% de CBC estas incrementan su resistencia a la deformación en 6 y 3 veces respectivamente con respecto a la que contiene 15% CBC. Este mejoramiento de las MGs puede atribuirse primeramente a efectos físicos que interviene en los mecanismos de aglomeración (Rumpf, 1962; Schubert, 1984). Otro razón de mejora puede atribuirse a la estructura molecular de la montmorillonita, que tiene láminas formadas por unidades tetraédricas y octaédricas (He, 2015) que permiten la sustitución isomorfa.

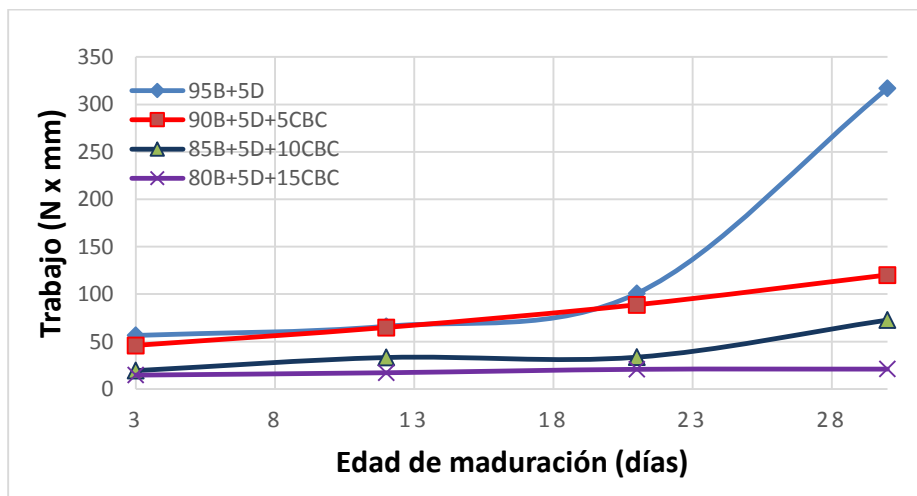


Figura 4.19 Trabajo de deformación para las MGs elaboradas con material base B+D y B+D+CBC

#### 4.2.4 Resultados de absorción capilar de las MG de D y de la combinación de D+aditivos

En la Figura 4.20 se muestran las MGs de las mezclas elaboradas con D y con D más aditivos durante la prueba de absorción capilar.

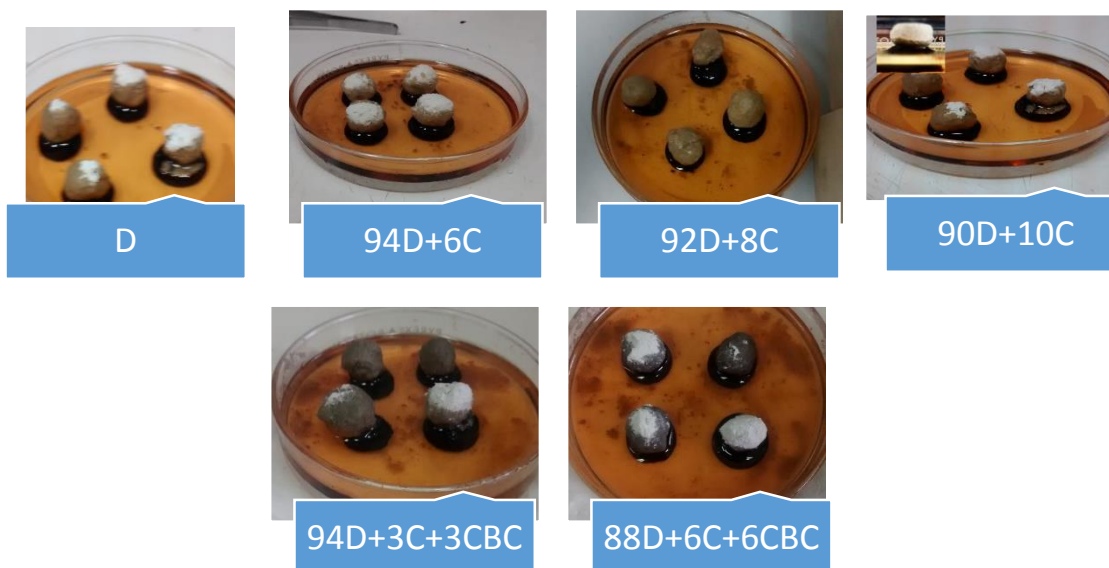


Figura 4.20 Absorción capilar de las MG de D y de la combinación de D con aditivos

Los resultados de la prueba a tres días de maduración se muestran en la Figura 4.20. Las gráficas

Indican que la adición de C disminuye la velocidad de absorción de aceite de las MGs que la contienen. Las mezclas de 94D+6C, 92D+8C y 90D+10C presentaron una disminución en la capacidad de absorción del 24% con respecto a la D. Lo anterior indica que las MGs de D son muy porosas (Inchaurrondo, et al. 2016) y permeables, por ello la saturación de éstas se alcanzó a los 1200 segundos.

En el caso de las mezclas de D+C+CBC, la capacidad de absorción disminuyó un 29% con respecto a las de solamente D; estas mezclas alcanzaron su nivel de saturación a los 1800segundos

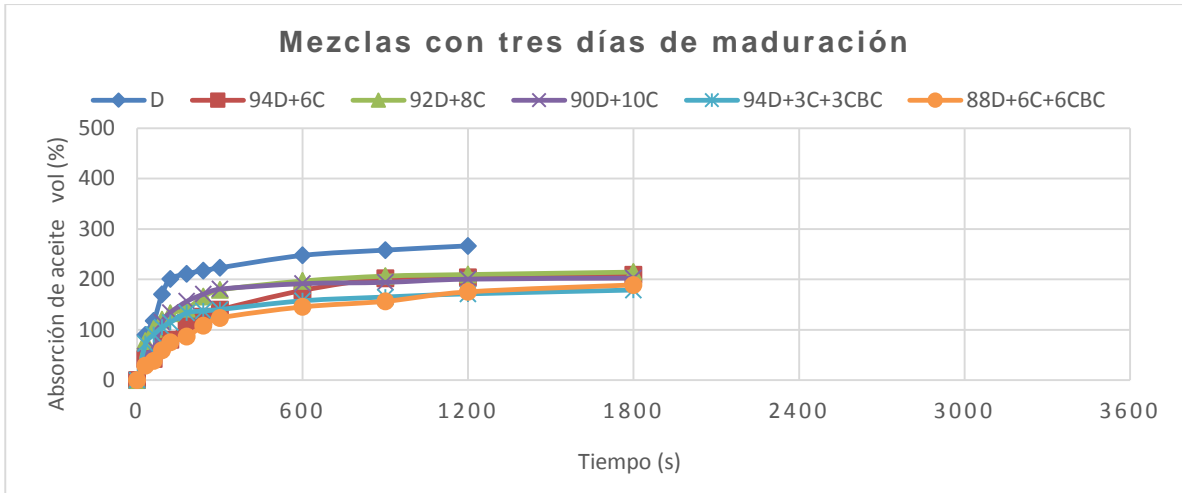


Figura 4.21 Absorción capilar de las MGs a tres días de maduración

Los resultados de la absorción por capilaridad de las MGs en el estudio obtenidos a 12 días de maduración se muestran en la Figura 4.22.

La capacidad de absorción de las mezclas de D, 94D+6C, 90D+10C, 94D+3C+3CBC y 88D+6C+6CBC prácticamente fue la misma, difiriendo solamente la mezcla de 92D+8C con un 10% menos de capacidad de absorción con respecto a la de solamente D. Lo que es importante destacar es el tiempo de saturación que observaron las mezclas en esta etapa de maduración. La D y la mezcla de 92D+8C alcanzaron su tiempo de saturación a los 1800 segundos, mientras que las MGs elaboradas con 94D+6C, 90D+10C 94D+3C+3CBC y 88D+6C+6CBC alcanzaron su nivel de saturación a los 2100 segundos.

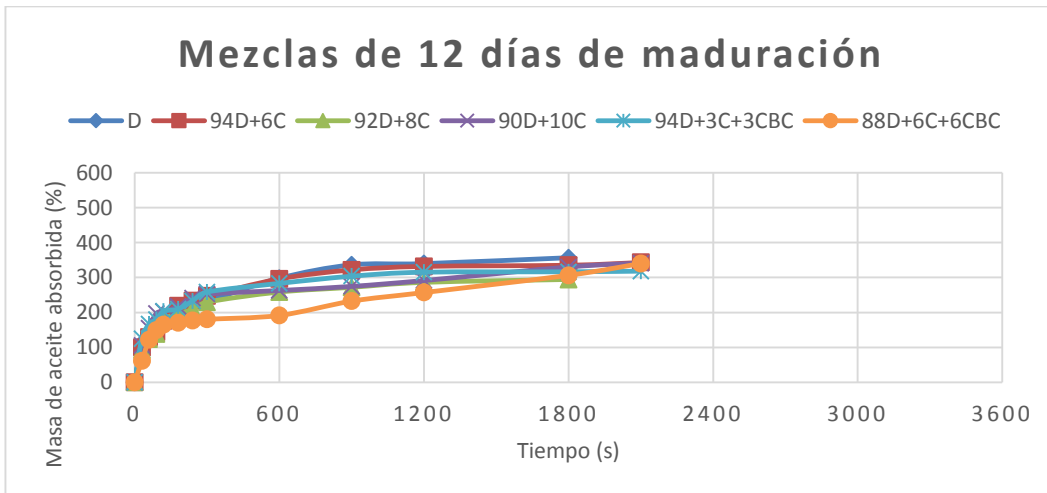


Figura 4.22 Absorción capilar de las MG a 12 días de maduración

Los resultados de la prueba de absorción capilar obtenidos a 21 días de maduración se muestran en la Figura 4.23. Para esta edad las mezclas de D, de 94D+6C y de 92D+8C, presentaron una capacidad de absorción de aceite similar. Las mezclas de 90D+10C y 94D+3C+3CBC disminuyeron su capacidad de absorción un 13% con respecto a las anteriormente mencionadas. Y la mezcla de 88D+6C+6CBC presenta una disminución en su capacidad de absorción del 25% con respecto a la mezcla de D.

En cuanto al tiempo de saturación se presentaron diferencias importantes: la D se saturó a los 1800 segundos, la mezcla de 94D+6C alcanzó su saturación a los 2100 segundos, la mezcla de 90D+10C se saturó a los 2400 segundos, las mezclas de 92D+8C y 94D+3C+3CBC alcanzaron su saturación a los 2700 segundos, mientras que la mezcla de 88D+6C+6CBC se saturó a los 3600 segundos.

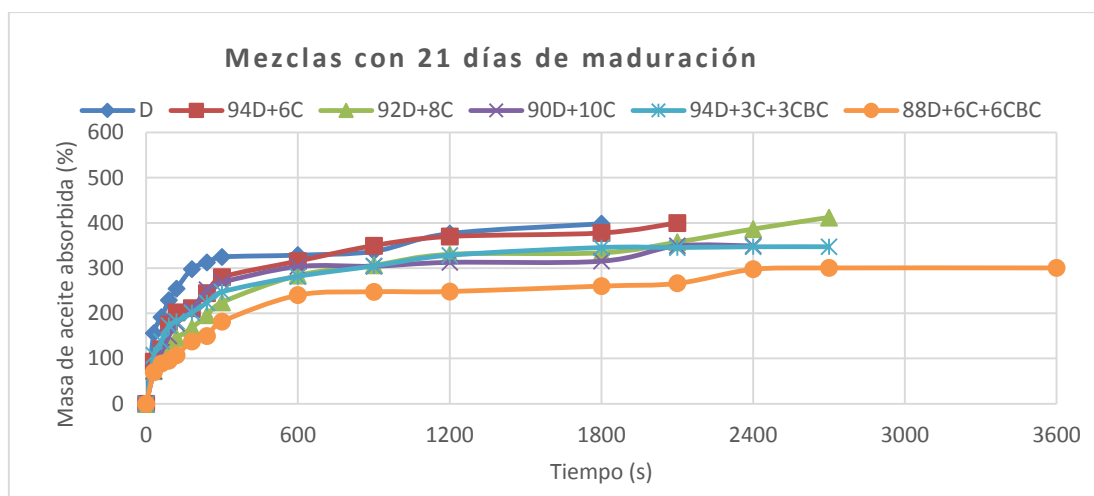


Figura 4.23 Absorción capilar de las matrices granulares a 21 días de maduración

En la figura 4.24 se muestran los resultados de absorción capilar de las matrices granulares con 30 días de maduración. La mezcla de D muestra un incremento en su capacidad de absorción del 23% con respecto a las mezclas de 94D+6C, 92D+8C, 90D+10C, 94D+3C+3CBC y 88D+6C+6CBC que tuvieron una capacidad de absorción similar. Sin embargo, en cuanto a su tiempo de saturación mostraron las siguientes tendencias; la D alcanzó su saturación a los 1800 segundos; la mezcla de 90D+10C alcanzó su saturación a los 2700 segundos para las mezclas de 94D+6C, 92D+8C, 94D+3C+3CBC y

88D+6C+6CBC alcanzaron su saturación a los 3600 segundos. Esto podría deberse a que las partículas de bentonita aún se encuentran

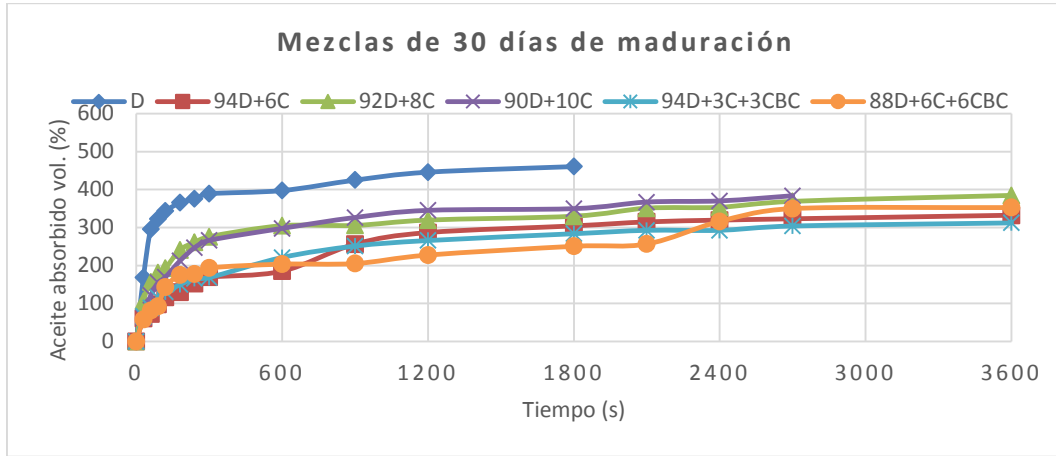


Figura 4.24 Absorción capilar de las matrices granulares con 30 días de maduración

#### 4.2.4 Resultados de absorción capilar de las matrices granulares de B+D y de la combinación de B+D con CBC

En la Figura 4.25 se muestran las MG elaboradas con B+D y B+D+CBC durante la prueba de absorción.

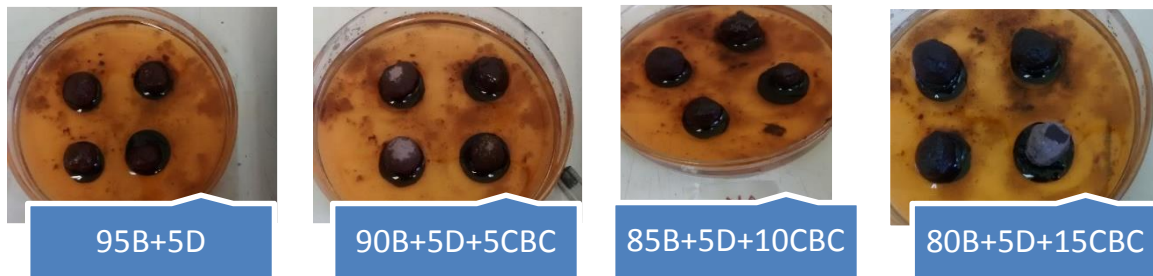


Figura 4.25 Absorción capilar de las matrices granulares de B+D y de la combinación de B+D+CBC

En la Figura 4.26 se muestran los resultados de absorción capilar de las MGs evaluadas a 3 días de maduración. Las MGs elaboradas con 90B+5D+5CBC, incrementaron su capacidad de absorción un 22% con respecto a las elaboradas con 95B+5D. En el caso de las MGs elaboradas con 85B+5D+10CBC y 80B+5D+15CBC mostraron un comportamiento similar entre ellas e incrementaron su capacidad de absorción en un 47% con respecto a las MGs elaboradas de 95B+5D. Para esta edad de maduración, las MGs presentaron un tiempo de saturación de 600 segundos. La rápida saturación de las MGs en esta etapa podría atribuirse al contenido de humedad que aún presenta derivada de la hidratación de cuando se elaboraron. Por lo cual, los cationes contenidos en las intercapas intercambiables y que permiten que el agua se absorba entre las capas de cristal, aún están saturados (Ripke y Kawatra, 2000c).

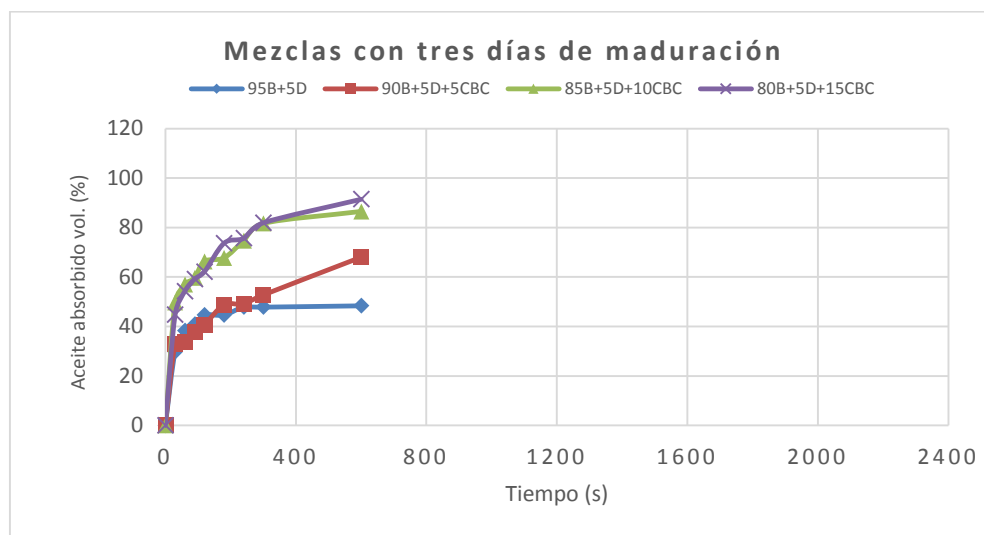


Figura 4.26 Absorción capilar de las matrices granulares de B+D con y sin CBC a tres días de maduración

Los resultados de la prueba de absorción capilar a 12 días de maduración se muestran en la Figura 4.27; se observa que las mezclas de 90B+5D+5CBC y 85B+5D+10CBC disminuye su capacidad de absorción en un 14% con respecto a las mezclas de 95B+5D y 80B+5D+15CBC. En esta etapa todas las mezclas presentaron el mismo tiempo de saturación (900 segundos).

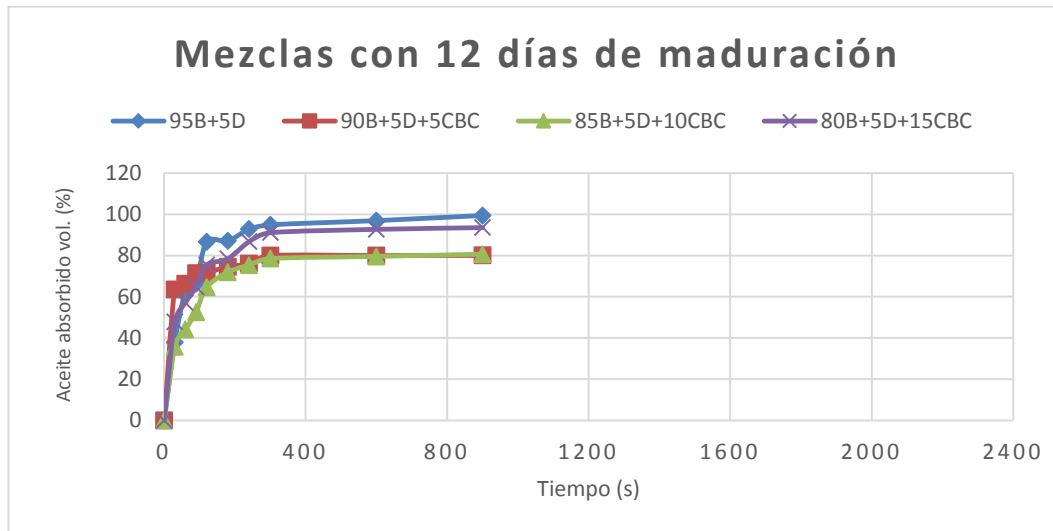


Figura 4.27 Absorción capilar de las matrices granulares de B+D con y sin CBC a 12 días de maduración

En la Figura 4.28 se muestran los resultados de la absorción capilar a 21 días de maduración. Las MGs elaboradas con 95B+5D, 85B+5D+10CBC y 80B+5D+15CBC presentan misma tendencia en su capacidad de absorción, como en el tiempo de saturación (1800 segundos), exceptuando a las matrices elaboradas con 80B+5D+15CBC. Esto pudiera atribuirse a que existe una mayor concentración de iones  $Ca^{2+}$ , que disminuyen la velocidad de absorción de las MGs elaboradas con esta mezcla (Kawatra, et al. 2003). En cuanto a las MGs elaboradas con la mezcla de 90B+5D+5CBC muestran una disminución en su capacidad de absorción del 19% con respecto al resto de las mezclas.



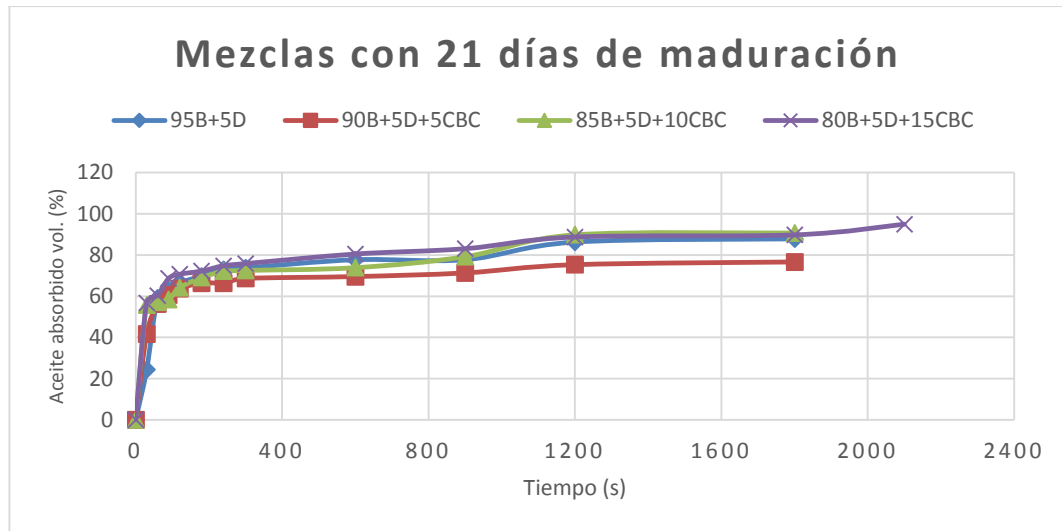


Figura 4.28 Absorción capilar de las matrices granulares de B+D con y sin CBC a 21 días de maduración

Los resultados de la absorción capilar a 30 días de maduración que se muestran en la Figura 4.29. Se observó que las MGs a esta edad de maduración muestran la misma tendencia en su capacidad de saturación. El tiempo de saturación es quien marca la diferencia en el comportamiento de absorción pues las MGs elaboradas con 95B+5D saturan a 1200 segundos, y las MGs que se les adiciono 5 y 10% de CBC saturan a los 1800 segundos, mientras tanto, las MGs con 15% de CBC se satura hasta los 2400 segundos.

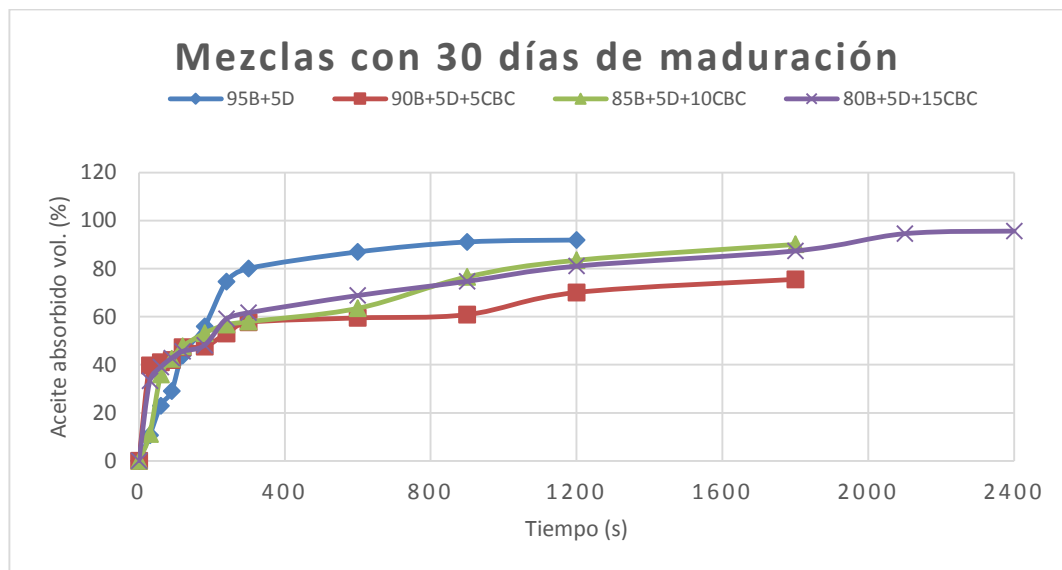


Figura 4.29 Absorción capilar de las matrices granulares de B+D con y sin CBC a 30 días de maduración

### 4.3. Efecto de las MGs en la supervivencia de nemátodos entomopatógenos *Steinernema glaseri*

La Figura 4.30 es el resultado de la metodología empleada en esta sección. Las mezclas empleadas en las MGs para alojar los NEPs los protegían contra el estrés ambiental. Este resultado concuerda con la observación por He, et al. 2015; Wu et al.2012b; Singh et al.2009.



Figura 4.30 Operaciones para la evaluación del porcentaje de supervivencia de los NEP

En la Tabla 4.9 se muestran los resultados de la prueba de supervivencia de nemátodos entomopatógenos alojados en las diferentes MG a 21 días. A esta edad de maduración, los pellets elaborados con 85B+5D+10CBC presentaron el mayor porcentaje de supervivencia (62%), mientras que la mezcla de D presentó el menor porcentaje de supervivencia (2%). Los pellets elaborados con D+C mostraron un incremento del 15% en su índice de supervivencia con respecto a los elaborados con D. Sin embargo, presentaron una disminución del 45% con respecto a los pellets de la mezcla con 85B+5D+10CBC.

En cuanto a los pellets de las mezclas de D+C+CBC mostraron el siguiente comportamiento con respecto a la D aumento en un 24% y con respecto al 85B+5D+10CBC disminuyó un 36%.

Para los pellets elaborados con B+D mostraron los siguientes índices de supervivencia con respecto a los elaborados con D se incrementó en un 9% y con respecto a los elaborados con 85B+5D+10 disminuyó en un 51%.

En lo que respecta a los pellets elaborados con adiciones de B+D+CBC se tiene un incremento en el índice de supervivencia del 33% con respecto a la D y una disminución del 27% con respecto a los elaborados con 85B+5D+10.

**Tabla 4.9** Resumen de los índices de supervivencia a 21 días de maduración

| Días | Mezcla        | Nº total    | Nº de eventos censurados | NEPs vivos  |             |
|------|---------------|-------------|--------------------------|-------------|-------------|
|      |               |             |                          | Nº          | Porcentaje  |
| 21   | D             | 400         | 390                      | 10          | 2           |
|      | 94D+6C        | 400         | 340                      | 60          | 15          |
|      | 92D+8C        | 400         | 332                      | 68          | 17          |
|      | 90D+10C       | 400         | 321                      | 79          | 19          |
|      | 94D+3C+3CBC   | 400         | 277                      | 123         | 30.         |
|      | 88D+6C+6CBC   | 400         | 307                      | 93          | 23          |
|      | 95B+5D        | 400         | 356                      | 44          | 11          |
|      | 90B+5D+5CBC   | 400         | 262                      | 138         | 34          |
|      | 85B+5D+10CBC  | 400         | 152                      | 248         | 62          |
|      | 80B+5D+15CBC  | 400         | 255                      | 145         | 36          |
|      | <b>Global</b> | <b>4000</b> | <b>2975</b>              | <b>1025</b> | <b>25.6</b> |

El valor obtenido del análisis estadístico con una  $\chi^2=490.7$  y  $\text{Log-Rang}<0.001$ ; por lo que la proporción y el tipo de material granular tuvo efecto significativo sobre el tiempo de supervivencia de los nematodos entomopatógenos (*S. glaseri*).

En la Figura 4.31 se puede observar la cantidad de nematodos entomopatógenos vivos y censurados (NEPs que están muertos) en cada una de las mezclas ensayadas.

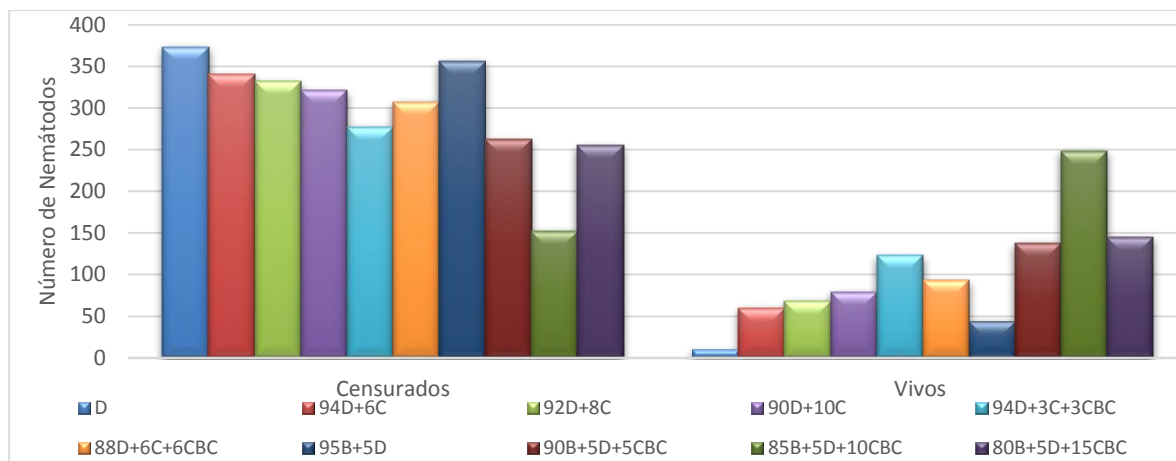


Figura 4.31 Resultados de la prueba de supervivencia de NEP en las diferentes mezclas de pellets a 21 días

En la Tabla 4.10 se muestran los resultados de los NEPs vivos que emergieron de los pellets experimentados en la prueba de supervivencia a 30 días.

A esta edad de maduración, los pellets elaborados con 85B+5D+10CBC presentaron un 48% de supervivencia, mientras que los pellets de D presentaron un 1% de supervivencia. Los pellets elaborados con D+C mostraron un incremento del 7% en su índice de supervivencia con respecto a los elaborados con D, mientras que, presentaron una disminución del 40% con respecto a los pellets de elaborados con 85B+5D+10CBC.

En cuanto a los pellets de las mezclas de D+C+CBC mostraron la siguiente tendencia con respecto a la D aumentaron en un 16% y con respecto a pellets de 85B+5D+10CBC disminuyó su índice un 31%.

Para los pellets elaborados con B+D mostraron los siguientes índices de supervivencia con respecto a los elaborados con D se incrementó en un 8% y con respecto a los elaborados con 85B+5D+10 disminuyó en un 39%.

En lo que respecta a los pellets elaborados con adiciones de B+D+CBC se tiene un incremento en el índice de supervivencia del 28% con respecto a la D y una disminución del 19% con respecto a los elaborados con 85B+5D+10.

**Tabla 4.10** Resumen de los índices de supervivencia con 30 días de maduración

| Días | Mezcla        | Nº total    | Nº de eventos censurados | NEPs vivos |              |
|------|---------------|-------------|--------------------------|------------|--------------|
|      |               |             |                          | Nº         | Porcentaje   |
| 30   | D             | 400         | 396                      | 4          | 1            |
|      | 94D+6C        | 400         | 383                      | 17         | 4            |
|      | 92D+8C        | 400         | 367                      | 33         | 8            |
|      | 90D+10C       | 400         | 351                      | 49         | 12           |
|      | 94D+3C+3CBC   | 400         | 344                      | 56         | 14           |
|      | 88D+6C+6CBC   | 400         | 319                      | 81         | 20           |
|      | 95B+5D        | 400         | 364                      | 36         | 9            |
|      | 90B+5D+5CBC   | 400         | 277                      | 123        | 30           |
|      | 85B+5D+10CBC  | 400         | 208                      | 192        | 48           |
|      | 80B+5D+15CBC  | 400         | 286                      | 114        | 28           |
|      | <b>Global</b> | <b>4000</b> | <b>3278</b>              | <b>722</b> | <b>18.1%</b> |

Los resultados del análisis estadístico donde se obtuvo una  $X^2=474.3$  y  $\text{Log-Rang}<0.001$ ; que indica que la proporción y tipo de material granular tuvo efecto significativo sobre el tiempo de supervivencia de los nemátodo entomopatógenos (*S. glaseri*).

En la Figura 4.31 se puede observar la cantidad de nemátodos entomopatógenos vivos y censurados que se emplearon en la prueba de supervivencia.

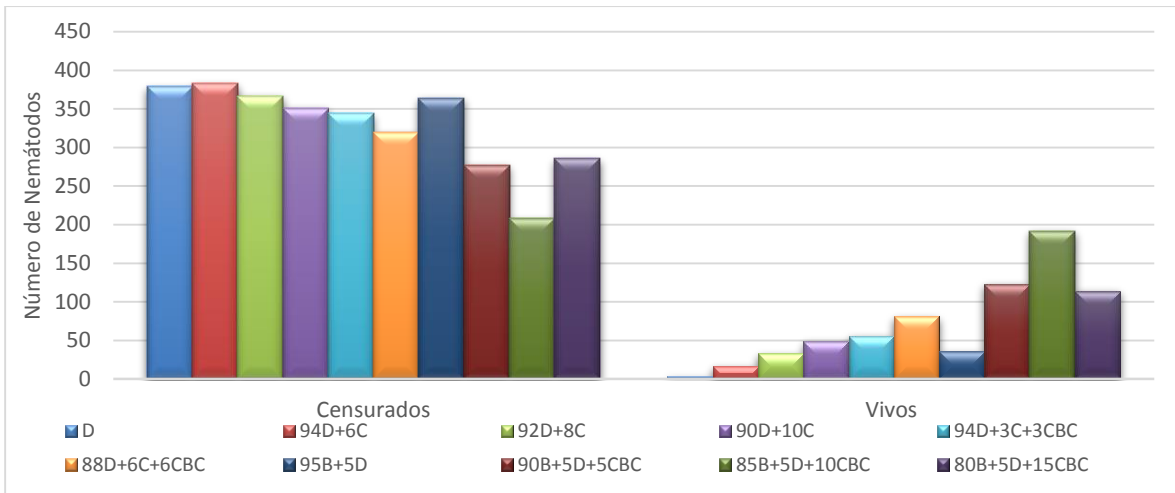


Figura 4.32 Resultados de la prueba de supervivencia de NEP en las diferentes mezclas de pellets a 30 días

## Capítulo V Discusión de Resultados

Uno de los objetivos de este estudio es la evaluación y mejoramiento de la resistencia mecánica a la compresión axial de las matrices granulares. Este mejoramiento en la resistencia de las MGs se puede explicar posiblemente por la adición de aditivos (Tabla 5.1). Sin embargo, el proceso de elaboración empleado define algunos aspectos que causaron la adhesión y enlace entre la superficie de las partículas sólidas. Cuando se emplean materiales granulares el tamaño de partícula, el área superficial, la densidad, la porosidad (Pietsch, 2002) y la forma de las partículas, juegan un papel importante en el proceso de aglomeración debido a que definen la adherencia y cohesión de las partículas (Mort, 2005; Ennis and Lister, 1997; Pietsch, 1997; Rumpf, 1970).

La resistencia mecánica de las matrices granulares formados depende de la porosidad y del tamaño de partícula de los materiales primarios, más estrictamente, de su área superficial específica (Rumpf, 1970).

Las MG elaboradas a base de D muestran una tendencia de disminuir su resistencia a la compresión axial al transcurrir el tiempo (Tabla 5.1). Esto se debe a la pérdida de cohesión entre sus partículas. La cohesión entre partículas de D se debe a la película de agua que las rodea, lo que produce que las fuerzas electrostáticas y los puentes de hidrógeno existentes en la matriz granular adhieran más material mientras está húmedo (Skubiszewska-Zieba, et al. 2012).

Sin embargo, al perder humedad o saturarse, ocasiona una pérdida de cohesión del material granular promoviendo la dispersión de las partículas de D (Pimraksa&Chindaprasirt, 2009). La capacidad de absorción de la D mostrada (Figura 5.1) bajo ese método de absorción se puede considerar como la máxima permisible para la rehidratación del pellet, ya que un excedente pudiera generar dificultad en la reactivación de las funciones fisiológicas del NEP después de haber estado expuesto a la anhidrobiosis (Grewal, 1999) y por tanto afectar la emergencia de los NEPs, no obstante, también la pérdida de resistencia de la MG por dispersión de las partículas desfavorece la supervivencia de los NEPs (Tabla 4.9). En consecuencia, el bajo nivel de supervivencia de NEPs en las MGs elaboradas con D puede atribuirse al bajo contenido de humedad existente a los 21 y 30 días.

Las MG que contienen D+C mostraron un incremento de resistencia conforme transcurría el tiempo (Tabla 5.1). La adición de cal a una puzolana natural, en este caso D, beneficia las propiedades mecánicas (Vachón&Chulia, 1999) de las MGs. Otro factor que influye en el mejoramiento de la resistencia a la compresión de las MG elaboradas con D+C, y que además favorece la reacción puzolánica, son el área superficial, la porosidad y la alcalinidad accesible de los materiales en estas mezclas (Maina, 2011). La diatomita, en virtud de su área superficial, puede fijar firmemente el  $\text{Ca}^{2+}$  contribuyendo a la formación de productos cementantes. Por lo cual la proporción de tierra de diatomita, en general, determina la cantidad de materiales silíceos disponibles para la reacción puzolánica con cal (Karatepe, 2004) y forme silicatos de alúmina de calcio, principalmente  $\text{Ca-Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Karatepe, 1998; Karatepe, 2004; Maina, 2011). Esta reacción depende de la cantidad de reactivos disponibles hasta llegar a una etapa donde la cal disponible reaccione con todos los materiales silíceos (Martirena, 1998; Frías, 2011).

Las MGs elaboradas con D+C muestran un comportamiento de capacidad de absorción y velocidad de penetración inferiores a las registradas por las MGs que fueron elaboradas con D. Esta diferencia puede atribuirse a la actividad puzolánica que se lleva a cabo. De acuerdo con Uchikawa and Uchida (1980) el mecanismo de hidratación en las reacciones puzolánicas se da por etapas, por lo cual podría suponerse que la microestructura de las MGs se modifica al transcurrir el tiempo, reduciendo el tamaño de los poros. La velocidad de absorción se ve afectada por esta modificación, no así su capacidad de absorción de las MGs elaboradas con D+C.

Esta velocidad de absorción por capilaridad beneficia la reactivación de las funciones fisiológicas de los NEP, debido que al ser más lenta la hidratación sería gradual favoreciendo la emergencia de los NEPs. El porcentaje de supervivencia incrementa conforme el contenido de cal es mayor. Esto puede deberse a que al reaccionar la cal y formar nuevas estructuras las partículas de diatomita no se dispersan y mantienen la humedad.

Las MGs elaboradas con D+C+CBC mostraron un incremento en su resistencia con respecto a las MGs elaboradas con D, sin embargo, una menor resistencia a la compresión con respecto a las MGs elaboradas con D+C (Tabla 5.1). El mejoramiento en la resistencia de las MGs elaboradas con D+C+CBC con respecto a las de D, puede atribuirse a la



formación de productos cementantes del tipo C-S-H (Martirena et al, 1998; Maina&Mbarawa, 2011; Kastis et al 2005; Frías et al, 2011), principalmente por el inicio de la reacción del hidróxido de calcio (CH) con la sílice amorfa de la diatomita.

Con respecto a la resistencia a la compresión mostrada por las MGs de D+C+CBC con respecto a las MGs elaboradas con D+C, puede estar relacionada con las características observadas en el análisis de FTIR, a la CBC donde se observa un grupo OH en la banda 3000 cm<sup>-1</sup>, le confiere cualidades hidrófilicas a la CBC.

La D absorbe rápidamente agua y forma puentes líquidos, sin embargo, se tienen diferentes tamaños de partículas por lo que se pudiera promover la segregación de estas y por lo tanto no se generan de manera inmediata los enlaces sólidos que son originados cuando se adiciona cal. Además de en el estudio de FTIR y que se complementa con DRX se sabe que los enlaces vibracionales del tipo Al-OH y Al-S, Si-O (cuarzo) (Frías, 2011) son factores que favorecen la actividad puzolánica, no obstante, también se ha reportado que la capacidad reactiva de la CBC depende de las condiciones de hidratación y su composición química (Karatepe, 1998) pudiendo verse el mejoramiento a edades tardías.

Los valores de la absorción capilar observados en estas mezclas dependen del contenido inicial de agua en las MGs y de su uniformidad; además el transporte de líquidos en sólidos porosos está influenciado por las características del líquido (viscosidad, densidad, tensión superficial), por las características del sólido poroso (estructura de poros y energía superficial) (Villegas, 2006). Por lo cual los índices de supervivencia de los NEPs en estas mezclas pueden atribuirse a la capacidad hidrófilica de las partículas de CBC que retienen la humedad permitiendo que exista humedad en la MG para la supervivencia de los NEP; sin embargo, esta misma capacidad de la CBC al estar unida a la D, no permite que exista la cohesión esperada al adicionarle un activador como lo es la cal.

Las tendencias sobre el efecto de la incorporación de los diferentes aditivos a la D en las edades de maduración estudiadas se resumen en la Tabla 5.1 y las capacidades de absorción se muestran en la zona superior de la Figura 5.1.

**Tabla 5.1** Resumen de las tendencias de la resistencia a la compresión de las MG elaboradas con D+aditivos

|                  | Mezcla | Edad de maduración (días) |   |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |   |   |
|------------------|--------|---------------------------|---|---|---|---|---|----|---|---|---|---|---|----|---|---|---|---|---|----|---|---|---|---|---|---|---|
|                  |        | 3                         |   |   |   |   |   | 12 |   |   |   |   |   | 21 |   |   |   |   |   | 30 |   |   |   |   |   |   |   |
|                  |        | a                         | b | c | d | e | f | a  | b | c | d | e | f | a  | b | c | d | e | f | a  | b | c | d | e | f |   |   |
| D<br>í<br>a<br>s | 3      | a                         | - | - | ↓ | ↓ | - | ↑  | - | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | -  | - | ↓ | ↓ | ↓ | - | -  | - | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ |   |
|                  |        | b                         | - | - | ↓ | ↓ | ↓ | ↑  | - | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | -  | - | ↓ | ↓ | ↓ | - | -  | - | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ |   |
|                  |        | c                         | ↑ | ↑ | - | - | ↑ | ↑  | ↑ | - | ↓ | - | - | ↑  | ↑ | - | ↓ | ↓ | ↑ | ↑  | ↑ | ↑ | ↓ | ↓ | ↓ | - | ↓ |
|                  |        | d                         | ↑ | ↑ | - | - | ↑ | ↑  | ↑ | ↑ | ↓ | - | - | ↑  | ↑ | - | ↓ | ↓ | ↑ | ↑  | ↑ | ↑ | ↓ | ↓ | ↓ | ↑ | ↓ |
|                  |        | e                         | - | ↓ | ↓ | ↓ | - | ↑  | - | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | -  | - | ↓ | ↓ | ↓ | - | -  | - | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↑ |   |
|                  |        | f                         | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | -  | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓  | - | - | ↓ | ↓ | ↓ | -  | - | - | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ |
|                  | 12     | a                         | - | - | ↓ | ↓ | - | ↑  | - | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | -  | - | ↓ | ↓ | ↓ | - | -  | - | ↓ | ↓ | ↓ | - | ↓ |   |
|                  |        | b                         | - | ↑ | - | - | ↑ | ↑  | ↑ | - | - | - | ↑ | ↑  | ↑ | - | ↓ | ↓ | ↑ | ↑  | ↑ | ↑ | ↓ | ↓ | ↓ | - | ↓ |
|                  |        | c                         | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑  | ↑ | ↑ | - | ↑ | ↑ | ↑  | ↑ | ↑ | ↓ | ↓ | ↑ | ↑  | ↑ | ↑ | ↓ | ↓ | ↓ | ↑ | - |
|                  |        | d                         | - | ↑ | - | - | ↑ | ↑  | ↓ | - | ↓ | - | - | ↑  | ↑ | - | ↓ | ↓ | ↑ | ↑  | ↑ | ↑ | ↓ | ↓ | ↓ | - | ↓ |
|                  |        | e                         | - | ↑ | - | - | ↑ | ↑  | ↓ | - | ↓ | - | - | ↑  | ↑ | - | ↓ | ↓ | ↑ | ↑  | ↑ | ↑ | ↓ | ↓ | ↓ | - | ↓ |
|                  |        | f                         | - | - | ↓ | ↓ | - | ↑  | - | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | -  | - | ↓ | ↓ | ↓ | - | -  | - | ↓ | ↓ | ↓ | - | ↓ |   |
|                  | 21     | a                         | - | - | ↓ | ↓ | - | -  | - | - | ↓ | ↓ | - | -  | - | ↓ | ↓ | ↓ | - | -  | - | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ |   |
|                  |        | b                         | ↑ | ↑ | - | - | ↑ | ↑  | ↑ | ↑ | - | - | ↑ | ↑  | ↑ | - | ↓ | ↓ | ↑ | ↑  | ↑ | ↑ | ↓ | ↓ | ↑ | ↓ |   |
|                  |        | c                         | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑  | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑  | ↑ | ↑ | - | ↓ | ↑ | ↑  | ↑ | ↑ | ↓ | ↑ | ↑ | - |   |
|                  |        | d                         | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑  | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑  | ↑ | ↑ | ↑ | - | ↑ | ↑  | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ |   |
|                  |        | e                         | - | - | ↓ | ↓ | - | ↑  | - | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | -  | - | ↓ | ↓ | ↓ | - | -  | - | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ |   |
|                  |        | f                         | - | - | ↓ | ↓ | - | ↑  | - | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | -  | - | ↓ | ↓ | ↓ | - | -  | - | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ |   |
|                  | 30     | a                         | - | - | ↓ | ↓ | - | -  | - | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | -  | - | ↓ | ↓ | ↓ | - | -  | - | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ |   |
|                  |        | b                         | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑  | ↑ | - | ↑ | ↑ | ↑ | ↑  | ↑ | - | ↓ | ↓ | ↑ | ↑  | ↑ | ↑ | ↓ | - | ↑ | ↓ |   |
|                  |        | c                         | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑  | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑  | ↑ | ↑ | - | ↑ | ↑ | ↑  | ↑ | ↑ | - | ↑ | ↑ | ↑ |   |
|                  |        | d                         | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑  | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑  | ↑ | ↑ | ↓ | ↓ | ↑ | ↑  | ↑ | ↑ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ |   |
|                  |        | e                         | ↑ | - | - | ↓ | ↑ | ↑  | - | - | ↓ | - | - | ↑  | ↑ | ↑ | ↓ | ↓ | ↑ | ↑  | ↑ | ↑ | ↓ | ↓ | ↓ | - | ↓ |
|                  |        | f                         | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑  | ↑ | ↑ | - | ↑ | ↑ | ↑  | ↑ | ↑ | - | ↓ | ↑ | ↑  | ↑ | ↑ | ↑ | ↓ | ↑ | ↑ | - |

a-D; b-94D+6C; c-92+8C; d-90D+10C; e-94D+3C+3CBC; f-88D+6C+6CBC

Las MGs elaboradas con 95B+5D presentan un mejoramiento en su resistencia a la compresión al transcurrir el tiempo. El incremento en la resistencia mecánica a la compresión axial que se observan en las MGs de B+D pueden atribuirse a la interacción entre bentonita y la diatomita formando una estructura compacta (He, et al. 2015). Otro probable mecanismo responsable de la mejora en la resistencia es que la bentonita tiene una gran capacidad de absorber agua rápidamente y a su vez retenerla como parte de sus propiedades físico-químicas (Stroes-Gascoyne, 2010), esto le confiere un comportamiento elasto-plástico a la bentonita.

Otra posible razón al incremento de la resistencia es la formación de productos cementantes del tipo C-S-H y C-A-H por la reacción del  $\text{SiO}_2$  amorfo reportado por varios investigadores (Bahurudenn, 2015; Li, 2014; Sun, 2013; Cordeiro, 2009; Wen-Tien, 2006; Wen-Tie, 2004) en la CBC y la B.

El incremento de la resistencia de la Bentonita cálcica en seco se da de dos maneras. Primero, proporciona una fuente de material coloidal que disminuye distancias entre partículas, y por lo tanto aumenta las fuerzas de van der Waals. En segundo lugar, se forma un sólido puente de gel endurecido que fortalece los puntos de contacto de las partículas (Kawatra, 2003).

Las partículas de Bentonita absorben agua y se expanden debido a que se componen de plaquetas discretas que están separadas por una capa de cationes intercambiables (ASTM E946-92, 1996) debido a que los iones de calcio divalente mantienen las plaquetas de arcilla juntas lo que permite menos agua entre las plaquetas (Kawatra, 2003).

En la medida que se va consumiendo el líquido por la formación de puentes sólidos que favorecen la resistencia se desfavorece la supervivencia de los nemátodos debido que existe una menor cantidad de líquido y oxígeno disponible para la supervivencia de los NEPs.

Para las MGs elaboradas con la mezcla de B+D+CBC su resistencia a la compresión fue a disminuir con respecto a la mezcla de solo B+D. Este comportamiento en la resistencia se debe más a un mecanismo de unión físico de la bentonita que a un mecanismo químico (Ripke, 2000). La bentonita es una mezcla de arcilla en capas de aluminosilicato hidratado por lo cual pareciera que la unión química es la que actuaría en primera instancia para el mejoramiento en su resistencia, sin embargo, el mecanismo de unión de la bentonita con la puzolana se basa en la capacidad de las plaquetas de dispersar o deslizarse. Esta capacidad de deslizarse está directamente relacionada con la cantidad y tipo de cationes interlaminares presentes entre las plaquetas de la bentonita (Kawatra, 2003), razón por la cual el mejoramiento en la resistencia para estas MGs se da a edades tardías.

Es interesante observar que la velocidad a la que la bentonita absorbe agua no está necesariamente relacionada con la cantidad total de agua que puede absorber durante un largo período de tiempo (Fuerstenau and Clark, 1981; Kawatra and Ripke, 2003). Y del mismo modo la liberación es lenta, por lo cual beneficia el contenido de humedad la sobrevivencia de los NEPs.

El uso de la ceniza de bagazo de caña en los materiales base beneficio el porcentaje de supervivencia de los NEPs, quizás esto se deba a la capacidad hidrofílica de la CBC pues conserva por un mayor tiempo la humedad en las MGs. Aun cuando en las mezclas con D, la resistencia a la compresión axial fue menor a la mostrada por las mezclas con B, un rediseño en las proporciones y combinaciones sería lo adecuado.

Las tendencias sobre el efecto de la incorporación de la CBC a la B+D en las edades de maduración estudiadas se resumen en la Tabla 5.2 y las capacidades de absorción se muestran en la zona inferior de la Figura 5.1.

**Tabla 5.2** Resumen de las tendencias de la resistencia a la compresión de las MG elaboradas con 95B+5d+CBC

| Mezcla |    | Edad de maduración (días) |   |   |   |    |   |   |   |    |   |   |   |    |   |   |   |   |
|--------|----|---------------------------|---|---|---|----|---|---|---|----|---|---|---|----|---|---|---|---|
|        |    | 3                         |   |   |   | 12 |   |   |   | 21 |   |   |   | 30 |   |   |   |   |
|        |    | g                         | h | i | j | g  | h | i | j | g  | h | i | j | g  | h | i | j |   |
| Días   | 3  | g                         | - | ↓ | ↓ | ↓  | ↓ | ↓ | ↓ | ↓  | ↓ | ↓ | ↓ | ↓  | ↓ | ↓ | ↓ |   |
|        |    | h                         | ↑ | - | ↑ | ↑  | - | ↑ | ↑ | ↑  | ↑ | ↑ | ↑ | ↑  | ↑ | ↑ | ↑ |   |
|        |    | i                         | ↑ | ↓ | - | ↑  | ↓ | ↓ | ↑ | ↑  | ↓ | ↑ | ↑ | ↑  | ↓ | - | ↑ | ↑ |
|        |    | j                         | ↑ | ↓ | ↓ | -  | ↓ | ↓ | ↓ | ↓  | ↓ | ↓ | ↓ | ↑  | ↓ | ↓ | - | ↑ |
|        | 12 | g                         | ↑ | - | ↑ | ↑  | - | ↑ | ↑ | ↑  | ↑ | ↑ | ↑ | ↑  | ↑ | ↑ | ↑ |   |
|        |    | h                         | ↑ | ↓ | ↑ | ↑  | ↓ | - | ↑ | ↑  | ↓ | ↑ | ↑ | ↑  | ↓ | ↑ | ↑ | ↑ |
|        |    | i                         | ↑ | ↓ | ↓ | ↑  | ↓ | ↓ | - | -  | ↓ | ↓ | ↑ | ↑  | ↓ | ↓ | ↑ | ↑ |
|        |    | j                         | ↑ | ↓ | ↓ | ↑  | ↓ | ↓ | - | -  | ↓ | ↓ | - | ↑  | ↓ | ↓ | ↑ | ↑ |
|        | 21 | g                         | ↑ | ↓ | ↑ | ↑  | ↓ | ↑ | ↑ | ↑  | - | ↑ | ↑ | ↑  | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ |
|        |    | h                         | ↑ | ↓ | ↓ | ↑  | ↓ | ↓ | ↑ | ↑  | ↓ | - | ↑ | ↑  | ↓ | ↓ | ↑ | ↑ |
|        |    | i                         | ↑ | ↓ | ↓ | ↑  | ↓ | ↓ | ↓ | -  | ↓ | ↓ | - | ↑  | ↓ | ↓ | ↑ | ↑ |
|        |    | j                         | ↑ | ↓ | ↓ | ↓  | ↓ | ↓ | ↓ | ↓  | ↓ | ↓ | ↓ | -  | ↓ | ↓ | ↓ | ↑ |
|        | 30 | g                         | ↑ | ↓ | ↑ | ↑  | ↓ | ↓ | ↑ | ↑  | ↓ | ↑ | ↑ | ↑  | - | ↑ | ↑ | ↑ |
|        |    | h                         | ↑ | ↓ | - | ↑  | ↓ | ↓ | ↑ | ↑  | ↓ | ↑ | ↑ | ↑  | ↓ | - | ↑ | ↑ |
|        |    | i                         | ↑ | ↓ | ↓ | -  | ↓ | ↓ | ↓ | ↓  | ↓ | ↓ | ↓ | ↑  | ↓ | ↓ | - | ↑ |
|        |    | j                         | ↑ | ↓ | ↓ | ↓  | ↓ | ↓ | ↓ | ↓  | ↓ | ↑ | ↑ | ↑  | ↓ | ↓ | ↑ | - |

g-95B+5D; h-90B+5C+5CBC; i-85B+5C+10CBC; j-80B+5C+15CBC

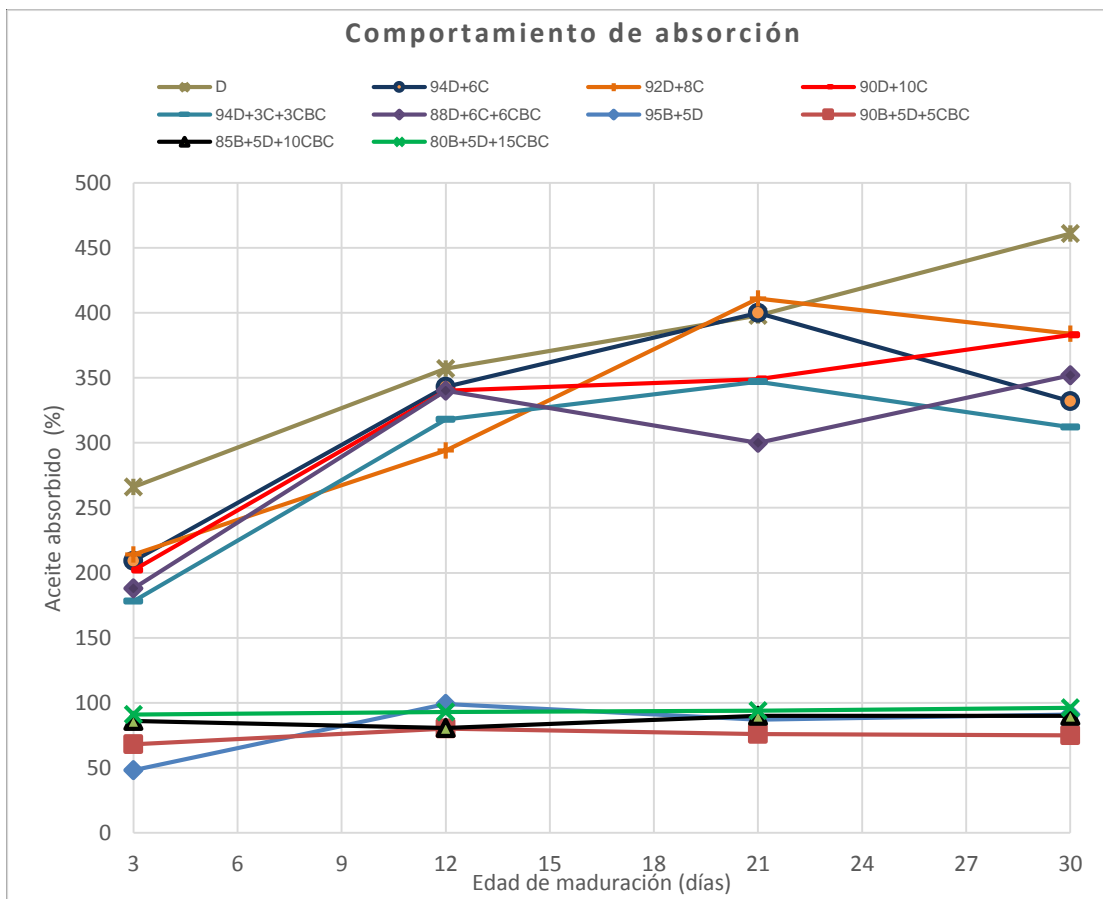


Figura 5.1 Tendencias de absorción capilar de las MGs de D+aditivos y B+D+ aditivo (CBC)

## Conclusiones

Con base en el análisis y discusión de los resultados se puede concluir lo siguiente:

1. La adición de C y CBC a la D para la elaboración de las MGs incrementa su resistencia a la compresión. Las mezclas compuestas por D+C presentan una mayor resistencia que las que contienen CBC; mientras que la adición de CBC a la mezcla de B+D disminuye su resistencia a la compresión.
2. La adición de C y CBC a la D para la elaboración de las MGs disminuye su capacidad de absorción con respecto a la mezcla de solo D. Esto ocurre debido a la mayor porosidad de la D; mientras que la adición de CBC a la mezcla B+D no afecta su capacidad de absorción.
3. La adición de C y CBC a la D para la elaboración de las MGs y la adición de CBC a las MGs de B+D incrementa el porcentaje de supervivencia de los NEPs.
4. La edad de maduración influye positivamente en el incremento de la resistencia a la compresión de las MGs elaboradas con D+C y D+C+CBC; sin embargo, ésta influye negativamente en la resistencia de las MGs elaboradas con B+D+CBC.
5. La edad de maduración influye positivamente al disminuir la capacidad de absorción de las MGs elaboradas a base de D+C y D+C+CBC; no obstante, en las MGs elaboradas con B+D+CBC la edad de maduración no influye en su capacidad de absorción.
6. El porcentaje de supervivencia de los NEPs disminuye en todas las mezclas para las edades de maduración evaluadas.
7. Existe una interacción entre el tipo de mezcla y la edad de maduración en lo que a resistencia se refiere, es decir, la tendencia de la resistencia a la compresión en las MGs elaboradas con D es a la disminución, mientras que esta tendencia se revierte al incorporar aditivos. Para el caso de las MGs elaboradas con B+D+CBC ocurre el fenómeno opuesto.
8. Existe una interacción entre el tipo de mezcla y la edad de maduración en los resultados de absorción obtenidos, es decir, su tendencia es a aumentar con la edad las MGs elaboradas con D, mientras que esta tendencia se cambia al incorporar

aditivos. Para el caso de las MGs elaboradas con B+D+CBC dicha tendencia se mantiene aproximadamente constante.

9. Derivado del análisis de resultados se concluye que las MGs elaboradas con la mezcla de 85%B+5%D+10%CBC poseen la resistencia mecánica adecuada para su manipulación y transporte; además, la velocidad de absorción registrada contribuye a la reactivación de las funciones fisiológicas de los NEPs; y finalmente, el índice de supervivencia obtenido es el más alto con respecto a las MGs de todas las mezclas ensayadas. Cabe mencionar que el índice de supervivencia en cuestión (62%) es mucho mayor que los reportados en la literatura para otros tipos de mezclas y obtenidos en condiciones controladas.

## Recomendaciones

Una vez concluida la investigación se proponen las siguientes recomendaciones:

- ✓ La combinación de los materiales empleados como aditivos en las mezclas de D y B parecen ser una alternativa viable en la formulación de pellets. No obstante se tendrían que hacer pruebas en diferentes tipos de suelos y condiciones climatológicas para estudiar su efectividad en campo.
- ✓ Realizar el análisis de cambio de fases mineralógicas en cada una de las etapas de maduración para conocer si la formación de nuevos compuestos es el mecanismo responsable de la estabilización de las MGs. Además, se recomienda llevar a cabo el mismo análisis a edades posteriores a las de maduración para conocer si la formación de productos cementantes a edades tardías afecta las propiedades del suelo, por ejemplo, su porosidad.

## Literatura Citada

Aphane, M.E. (2007). The hydration of magnesium oxide with different reactivities by water and magnesium acetate, Chemistry, University of South Africa, Pretoria, p. 160

Askeland, D. (1998). Ciencia e Ingeniería de los Materiales. (3 Ed.). (pp. 130-136) México: International Thomson Publishing Company.

Azhar, F.F.; Olad, A. (2014) A study on sustained release formulations for aoral delivery of 5-fluoracil based on alginate- chitosan/montmorillonite nanocomposite system. Applied Clay Science. Vol 101: 288-296.

Bankovic, P. (2013). Synthesis and characterization of bentonites rich in beidellite with incorporated Al or Al-Fe oxide pillars. Microporous and Mesoporous Materials. 166:247-256.

Batra, V.S.; Urbonaite, S.; Svensson, G. (2008) Characterization of unburnt carbon in fly ash bagasse. Fuel. Vol 87: 2972-2976.

Baur, M.E.; Kaya, H.K.; Tabashnik, B.E. (1997): Efficacy of a rehydrated steinernematode nematode against black cutworm (Lepidoptera: Noctuidae) and diamondback moth (Lepidoptera: Plutellidae). *J. Economic Entomology*. 90: 1200-1206.

Baykal, G.; Dövenb, A. G: (2000) Utilization of fly ash by pelletization process; theory, application areas and research results. Resources, Conservation and Recycling. Volume 30, Issue 1. Pp. 59–77

Bedding, R.A.; Akhurst, R.J. (1975): A simple technique for the detection of insect parasitic rhabditid nematodes in soil. *Nematologica*. 21: 109-110.



Bedding, R.A.; Molyneux, A.S. (1982): Penetration of insect cuticle by infective juveniles of *Heterorhabditis* spp. (Heterorhabditidae: Nematoda). *Nematologica*.28: 354-359.

Bedding, R.A. (1991): Storage of entomopathogenic nematodes. US.Patent.US 5042427 910827.

Bedding, R.A.; Butler, K.L. (1994): Methods for the storage of entomopathogenic nematodes. Int.Patent WO94/05150.

Bika, M. Gentsler, J. Michaels. (2001).Mechanical properties of agglomerates. Powder Technology, 117, pp. 98–112

Boemare, N.E.; Akhurst, R.J.; Mourant, R. G. (1993): DNA relatedness between *Xenorhabdus* spp. (Enterobacteriaceae) symbiotic bacteria of entomopathogenic nematodes, and a proposal to transfer *Xenorhabdus luminescens* to a new genus, *Photorhabdus* gen. Nov. *Int. J. Sist...Bacteriol*.43:249-255.

Bohnet, H.M. (2004). *Mechanische Verfahrenstechnik*. Willey-VCH.

Bridgwaters, J. (2012). Mixing of powders and granular materials by mechanical means—A perspective. *Particuology*. Vol.10 (4). pp 397-427.

Butensky, M. Hyman, D. (1971). Rotary drum granulation. An experimental study of the factors affecting granule size. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*. Vol. 10 (2), pp. 212-219.

Capinera, J.L.; Hibbard, B.E. (1987): Bait formulations of chemical and microbial insecticides for uppression of crop feeding grasshoppers. *J. Aric. Entomol*.4: 337-344.

Chan, E.S., Wong, S.L. Lee, P.P., Lee, J.S., Ti, T. B., Zhang, Z., Poncelet, D., Ravindra, D., Phan, S.H. Yin, Z.H. (2011) Effects of starch filler on the physical properties of lyophilized calcium–alginate beads and the viability of encapsulated cells. *Carbohydrate polymers*. Vol 83:1. pp 225-232.

Connick, W.J., Jr.; Nickle, W.R.; Vinyard, B.J. (1993): "Pesta": New granular formulations for *Steinernema carpocapsae*. *J. Nematol.* 25: 198-203.

Connick, W.J., Jr.; Nickle, W.R.; Williams, K.S.; Vinyard, B.T. (1994): Granular formulations of *Steinernema carpocapsae* (strain All) (Nematoda: Rhabditida) with improved shelf life. *J. Nematology*. 26: 352-359

Cordeiro, G.; Dias-Filho, R.T.; Tavares, L.M.; Rego-Fairbairn E.M. (2009) Ultrafine grinding of sugar cane bagasse ash for application as pozzolanic admixture in concrete. *Cement and Concrete Research*. Vol. 32,2:110-115.

Cruz, M. H. (2013). Efecto del recubrimiento del pellet en la supervivencia del nematodo entomopatógeno *Steinernema glaseri* encapsulado mecánicamente. Tesis de Maestría. IPNCIIDIR-Oaxaca. México.

Driemeier, C.; Oliveira, M.M.; Mendes, F.M.; Gómez, E. O: (2011) Characterization of sugar cane bagasse powders. *Powder Technology*. Vol 214 (12): 111-116.

Ennis, B.J., Litster, J.D. (1997) Particle size enlargement. R. Perry, D. Green (Eds.), *Perry's Chemical Engineers' Handbook* (7th edn.), McGraw-Hill, New York (1997), p.20.56, 20.89

Farmer, V.C. (1974). *The infrared Spectra of Minerals*. Mineralogical Society, London.

Fogler, H.S. (2001). *Elementos de Ingeniería en las reacciones químicas*. Tercera edición.

Frías, M.; Villar, E.; Savastano, H. (2011). Brazilian sugar cane bagasse ashes from the cogeneration industry as active pozzolans for cement manufacture. *Cement and concrete Composites*. 33:490-496.

Ganesan, K.; Rajagopal, K. Thangavel, K. (2007). Evaluation of bagasse ash as supplementary cementitious material. *Cement and Concrete Composites*. 29: 515-524.

Garcia-Lara, S & Bergvinson, D. J. (2007). Programa integral para reducir pérdidas pos cosecha en maíz. *Agric. Téc. Méx.* Vol.33, N.2, Pp. 181-189. ISSN 0568-2517.

Geetha, S.; Ramamurthy, K. (2000). Reuse potential of low-calcium bottom ash as aggregate through pelletization. *Waste Management*. (30) pp. 1.528-1.535. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2010.03.027>

Geetha, S.; Ramamurthy, K. (2010). Environmental friendly technology of cold-bonded bottom ash aggregate manufacture through chemical activation. *Journal of Cleaner Production*. (18). pp 1563-1569. <http://dx.doi:10.1016/j.jclepro.2010.06.006>

Georgis, R. (1992): Present and future prospects for entomopathogenic nematode products. *Biocontrol Science and technology*. 2: 83-99.

Girón, P. S. (2008). Evaluación de dos formulaciones de nematodos entomopatógenos para el control de gallina ciega (*Phyllophaga vetula*) en maíz. Tesis de Maestría. IPNCIIDIR-Oaxaca. México.

Glazer, I.; Lewis, E.E. (2000): Bioassays for entomopathogenic nematodes. En: *Bioassays for entomopathogenic microbes and nematodes*. Navon, A. y Ascher, K.R.S. (Eds) CAB International. Pp. 229-247.

Grewal, P.S. (1998): Formulations of entomopathogenic nematodes for storage and application. *Jpn. J. Nematol.*28: 68-74.

Grewal, P.S.; Georgis, R. (1999): Entomopathogenic nematodes. En: *Methods in biotechnology. Vol. 5: Biopesticides: Use and delivery*. Hall F.R. y MennJ. (Eds) Humana Press, Totowa, N.J. pp. 271-299.

Grewal, P.S. (2000b). Anhydrobiotic potential and long-term storage stability of entomopathogenic nematodes (Rhabditida: Steinernematidae), *International Journal for Parasitology*, 30, 995-1000.

Grewal, P.S. (2002).Formulation and application technology. In Gaugler, R. (Ed.), Entomopathogenic Nematology (pp. 265-288).CABI publishing: Wallingford, Oxford shire, UK.

Haik Y. (2003). Engineering Design Process. U.S.A.: Thompson Brooks/Cole.

He, Y.; Wu, Z.; Tu, L.; Han, Y.; Zhang, G. Li, Ch. (2015). In capsulation and characterization of slow-release microbial fertilizer from the composites of bentonite and alginate. *Applied Clay Science*. (109-110):68-75.

Li, H.; Hongmei-Zeng, Yao, Q.; Jingjing Yuan, Yuliang Zhang, Dewen Qiu, Xiufen Yang, Huaiwen Yang, Liu Zheng (2012): *Steinernema glaseri* surface enolase Volume 117, Issues 1–2, 4 June 2001, Pages 3–39: Molecular cloning, biological characterization, and role in host immune suppression. *Molecular and Biochemical Parasitology*, Volumen 185, Número 2, páginas 89-98

Inchaurrondo, N.; Font, J.; Ramos, C.P.; Haure, P.; (2016) Natural Diatomites: Efficient green catalyst for Fenton-like oxidation of Orange II. *Applied Catalysis B: Environmental* (181) pp 481-494.

INEGI. Dirección General de Estadísticas Económicas. Estados Unidos Mexicanos. VIII Censo Agrícola, Ganadero y Forestal 2007.

Iveson, S.M., Litster, J.D. Hapgood, K., Ennis, B.J. (2001). Nucleation, growth and breakage phenomena in agitated wet granulation processes: a review. *Powder Technology (Granulation and Coating of Fine Powders)*. Volume 117, Issues 1–2, Pages 3–39.

Karatepe, N., Erdogan, N., Ersoy-Mericboyu, A., Küçükbayrak, S. (1998). Determination of the reactivity of Ca (OH) 2 fly-ash sorbents for SO<sub>2</sub> removal from flue gases. *Thermochimica acta*. 319 pp 171-176.

Karatepe, N., Erdogan, N., Ersoy-Mericboyu, A., Küçükbayrak, S. (2004). Preparation of diatomite /Ca (OH) 2 sorbents and modelling their sulphation reaction. *Chemical Engineering Science*. Vol 59:18. pp 3883-3889.

Kása, P., Badjdik, J., Zsigmond, Z., Pintye-HODI, K. (2009). Study of the compaction behavior and compressibility of binary mixture of some pharmaceutical excipients during direct compression. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. Vol 48:4 pp859-863.

Kaya, H.K.; Nelsen, C.E. (1985): Encapsulation of steinernematid and heterorhabditis nematodes with calcium alginate: a new approach for insect control and other applications. *Environ. Entomol.*14: 572-574.

Kaya, H.K.; Mannion, C.M.; Burlando, C.M.; Nelsen, C.E. (1988): Escape of *Steinernema feltiae* from alginate capsules containing tomato seeds. *J.Nematol.* 19: 287.

Kastis, D., Kakali, G., Tsvivilis, S. Stamatakis, M.G. (2006) Properties and hydration of blended cements with calcareous diatomite. *Cement and concrete Research*. Vol 36: 10. Pp 1821-1826.

Kloprogge, J.T. (2005). *The Application of Vibrational Spectroscopy to Clay Minerals and Layered Double Hydroxides*. Clay Minerals Society. Aurora.

Hiltbold, I., Hibbard, B. E., French B. W. and Turlings T. C. J. (2012). Capsules containing entomopathogenic nematodes as a Trojan horse approach to control the western corn rootworm, *Plant and Soil*, 358, 11-25.

HossamEidenGalalMorsy Mohamed Bark. (2010): Diatomaceous: it's Characterization, modifications and applications. *Asian Journal of Materials Science*, 2: 121-136.

Lacey, L. A., Shapiro-Ilan D. I., and Glenn, G. M. (2010). Post-application of anti-desiccant agents improves efficacy of entomopathogenic nematodes in formulated host cadavers or aqueous suspension against diapausing codling moth larvae (Lepidoptera: Tortricidae), *Biocontrol Science and Technology*, 20, 909-921.

Lacey, L.A., Georgis, R. (2012): Entomopathogenic nematodes for control of insect pest above and below ground with comments on commercial production. *The journal of nematology*, 44 (2): 218-225.

Litster J.D. (2003) *Scale up of wet granulation processes: science not art*. *Powder Technology*. 130, 35-40

Maina, p., Barawa, M. (2011). Enhancement of lime reactivity by addition of diatomite. *Fuel Processing Technology*. Vol. 92:10. pp 1810-1919.

Malhotra, V.M.; Ramezani pour, A.A. (1994). *Fly Ash in Concrete*. (p.19-31). Canada Centre for Mineral and Energy Technology. Second edition.

Manual de estabilización de suelo tratado con cal. (2004). Estabilización y modificación con cal. (p.326).TheVersatileChemical. Publicación de la Nacional Lime Association.

Martirena, H.J.F., Middendorf, B., Gehrke, M., Budelmann H. (1998). Use of wastes of the sugar industry as pozzolana in lime-pozzolana binders: study of the reaction. Cement and Concrete Research, 28:1. pp. 1525–1536.

Martinez, P. A. (2002). Biological pesticide based on chitosan and entomopathogenic nematodes. *World Patent* No. WO 02/037966 |q

Matadamas-Ortiz, P.A.; Ruiz-Vega, J.; Vázquez-Feijoo, J.A.; Cruz-Martínez, H.; Córtes-Martínez, C.I. (2014) Mechanical production of pellets for the application of entomopathogenic nematodes: factors that determine survival time of *Steinernema glaseri*. *Biocontrol Science and Technology*. Vol 24, No. 2, 145-157.

Mendoza, P. M. (2012). Efecto de la dureza del pellet en la mortalidad del nematodo entomopatígeno *Steinernema glaseri* encapsulado mecánicamente. Tesis de Maestría. IPN-CIIDIR-Oaxaca. México.

Mondelo-García, F.J.; Ali-Shah, L.; Almeida, F.J.; Valín-Rivera, J.L.; Silva-Valenzuela, M.G.; Valenzuela-Díaz, F. R.; Guerra-Silva, Y.; Pérez-Rodríguez, F. (2014) Caracterización de bentonitas y zeolitas sin tratamiento como refuerzo en materiales compuestos de matriz polimérica. *Ingeniería Mecánica*. Vol 14. La Habana.

Mort P. (2005) *Scale-up of binder agglomeration processes*. *Powder Technology*. 150, 86-103

Navon, A.; Keren, S.; Salamae, L.; Glazer, Y. (1998): An edible-to-insects calcium alginate gel as a carrier for entomopathogenic nematodes. *Biocontrol. Sci. Technol.* 8: 429-437.

Nazriati, N.; Setyawan, H.; Affandi, S.; Yuwana, M.; Winardi, S. (2014). Journal of Non-Crystalline Solids. Vol 400: 6-11.

Newton, M.R.; Morey, K.A.; Zhang, Y.; Snow, R.J.; Diwekar, M.; Shi, J.; White, H.S. (2004): Anisotropic Diffusion in Face-Centered Cubic Opals. Departamento de Química y Física. Universidad de Utah, Nano Letters. Vol 4 No.5.

Nickle, W.R. (1980): Possible commercial formulations of insect-parasitic nematodes. *Biotechnology and bioengineering*. 22: 1407-1414.

Nickle, W.R.; Connick, W.J., Jr.; Cantelo, W.W. (1994): Effects of pest-pelletized *Steinernema carpocapsae* (All) on western corn rootworms and Colorado potato beetles. *J. Nematol.* 26: 249-250.

NIMF n o 3 (2005). Directrices para la exportación, el envío, la importación y liberación de agentes de control biológico y otros organismos benéficos

NOM-037-FITO-1995 (1995). Por la que se establecen las especificaciones del proceso de producción y procesamiento de productos agrícolas orgánicos.

Oladoja, N.A. (2014). Batch defluoridation appraisal of aluminium oxide infused diatomaceous earth. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 258: 51-61

Omarov, A., Aman, S., Muller, P., Tomas, J. (2012). Mikromechanische Eigenschaften von Weizenkörnern. *Chemie Ingenieur Technik*. pp 535-539.

Palomo, A.; Grutzeck, M.W.; Blanco, M.T. (1999). Alkali-activated fly ashes. A cement for the future. *Cement and Concrete Research* (29). pp 1323–1329



Perry R.H. Green D.W. (2008) *Perry's Chemical Engineers Handbook, 8th Ed.* McGraw Hill.

Peters, A.; Ehlers, R.U. (1994): Susceptibility of leatherjackets (*Tipulapaludosa* and *T. oleracae*, Tipulidae: Nematocera) to the entomopathogenic nematode *Steinernema feltiae*. *J. Invertebr. Patology*.63: 163-171.

Pezowicz, E.; Kamionek, M.; Weclawska, G. (1997): The investigations of the technology of production of a bio preparation based on entomopathogenic nematodes. *Annals of Warsaw Agricultural University Animal Science*.33: 15-23.

Pimraksa, K. and Chindapasirt, P. (2009). Lightweight bricks made of diatomaceous earth, lime and gypsum. *Ceramics International*. Vol. 35:1. pp. 471-478.

Ruiz- Vega, J., Ruiz-Carballo, F., Pérez-Pacheco, R., Martínez-Tomás, H. (2011). Improvement of heat and desiccation tolerance of three entomopathogenic nematodes. *Nematropica* 41: 264-270.

Sastry, K.V.S., Fuerstenau, D.W. (1973). Mechanisms of agglomerate growth in green pelletization. *Powder Technol.*, 7 (1973), pp. 97–105

Pingali, P. L. and Pandey, S. 2001. World maize needs meeting: Technological opportunities and priorities for the public sector. In Pingali, P. L. (Ed.). CIMMYT 1999–2000. World maize facts and trends. Meeting world maize needs: Technological opportunities and priorities for the public sector. Centro Internacional para el Mejoramiento de Maíz y Trigo. El Batán, Estado de México, México

Sharma, M. P., Sharma, A. N., and Hussaini, S. S. (2011). Entomopathogenic nematodes, a potential microbial biopesticide: mass production and commercialization status – a mini review, *Archives of Phytopathology and Plant Protection*, 44, 855–870.

Salem, S.; Salem, A.; Agha-Babaei, A. (2015) Preparation and characterization of nano porous bentonite for generation of semi-treated waste engine oil applied aspects for enhanced recovery. *Chemical Engineering Journal*. Vol 260: 368-376.

Scubert, H. (1984). Capillary forces modeling and application in particulate technology. *Powder Technology*. (37) pp 105-116.

Shanmugasundaram, S.; Jayanthi, S.; Sundararajan, R.; Umarani, C.; Jagadeesan, K. Study of utilization of fly ash aggregates in concrete. *Modern Applied Science*. Volume 4, Issue 5. pp 44-57.

Silver, S.C.; Dunlop, D.B.; Grove, D.I. (1996): Granular formulations of biological entities with improved storage stability. Patent WO 95/0577.

Stock, S. P., and Camino, N. B. (1996). Nemátodos entomopatógenos. In R. Lecuona (Ed.), *Microorganismos patógenos empleados en el control microbiano de insectos plaga* (pp. 105-118). Buenos Aires, Argentina: Talleres Gráficos Mariano Mas.

Schoonheydt R. A.; Vaughan, D. J.; Patrick, R.A.D. (1995), (Eds.), *Mineral Surfaces*, Chapman & Hall, London pp. 303–332

Stroes-Gascoyne, S.; Hamon C.J.; Maak, P. (2011) Limits to the use of highly compacted bentonite as a deterrent for microbiologically influenced corrosion in a nuclear fuel waste repository. *Physics and chemistry of the earth*. (36) pp. 1630-1638.

Sun, Z.; Yang, X.; Zhang, G.; Zheng, S.; Frost, R.L. (2013). A novel method for purification of low grade diatomite powders in centrifugal fields. *International Journal of Mineral Processing*.125: 18-26

Tardos, G.I.; Irfan-Khan, M.; Mort, P.R. (1997). Critical Parameters and limiting conditions in binder granulation of fine powders. *Powder Technology*. (94) pp. 245–258

Umamaheswaran, K.; Batra, V.S. (2008). Physico-chemical characterization of Indian biomass ashes. *Fuel*. Vol 8 (6): 628-638.

Vachón, M.G., Chulia, D. (1999). The use of energy indices in estimating powder compaction functionality of mixture in pharmaceutical tableting. *International Journal of Pharmaceutical*. Vol. 177:2. pp 183-200.

Verkoeijen D., Meesters, G.M.H. (2002) *Determining granule strength as a function of moisture content*. *Powder Technology*. 124, 195-200

Wang, F.Y.; Cameron, I.T. (2002). Review and future directions in the modelling and control of continuous drum granulation. *Powder Technology*. Vol124 (3). pp 238-253. [doi: 10.1016 / S0032-5910 \(02\) 00020-7](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(02)00020-7)

Wen-Tien, T.; Chi-Wei L.;Kuo-Jong, H. Characterization and adsorption properties of diatomaceous earth modified by hydrofluoric acid etching. *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol 297:749-754.

Wen-Tien, T.; Kuo-Jong, H.; Chi-Wei, L. Chemical Activation of Spent Diatomaceous Earth by Alkaline Etching in the Preparation of Mesoporous Adsorbents. *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol 297: 749-754. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(23), 7513-7520.

Womersley, C.Z.; Wharton, D.A.; Higa, L.M.(1998): Survival biology. *The physiology and chemistry of free-living and plant-parasitic nematodes*. Perry, R.N. y Wright, D.J. (Eds) CABI Publishing. London. Pp. 271-302.

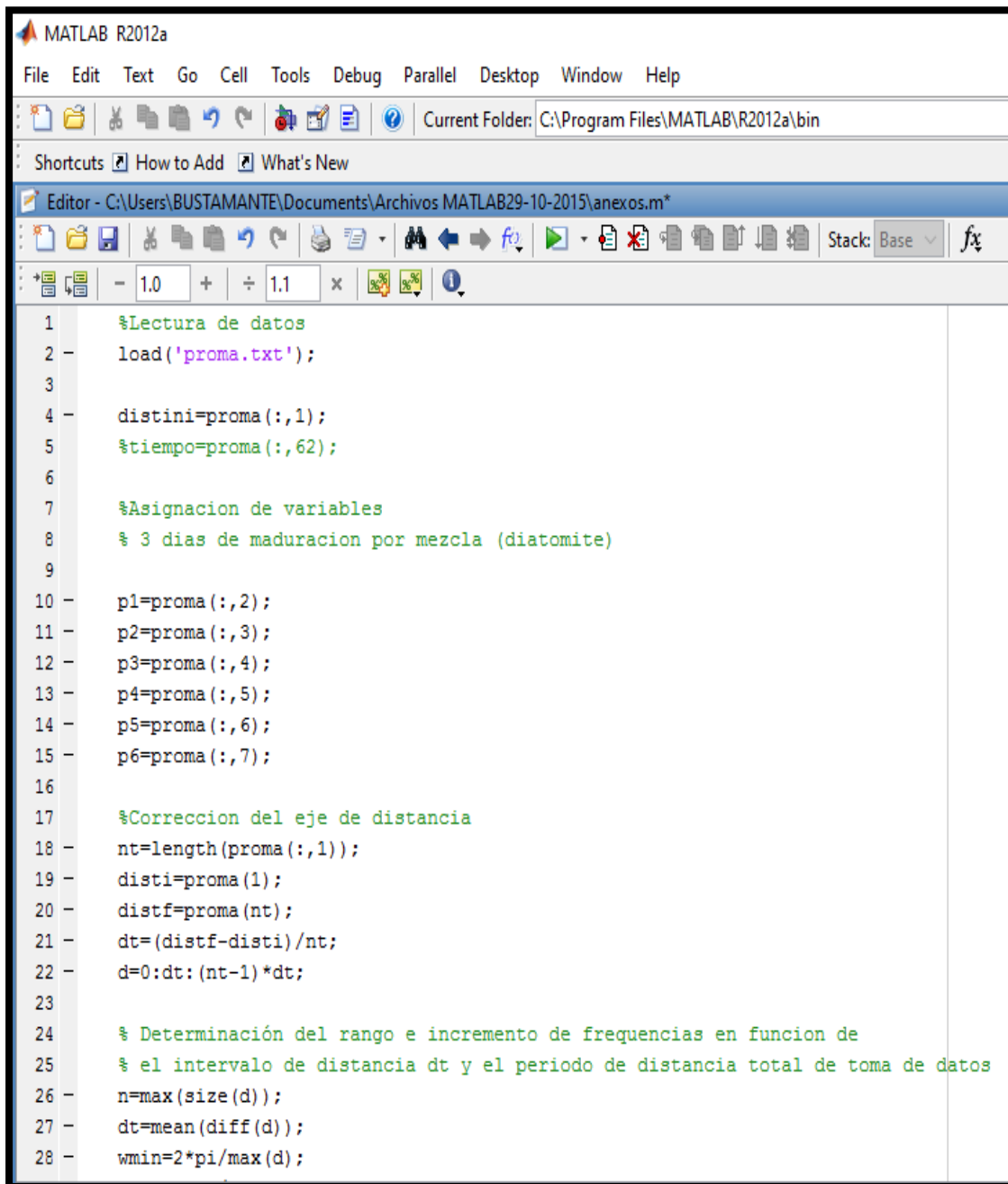
Woodring, J.L.; Kaya, H.K. (1988): *Steinernematidae* and *Heterorhabditidae* nematodes: A handbook of biology and techniques. Southern Cooperative Series Bulletin 331, Arkansas Agricultural Experiment Station, Fayetteville, AR.

Wu C.Y. et al. (2005) *Modelling the mechanical behaviour of pharmaceutical powders during*

Wu, Z.S.; Guo, L.N.; Qin, S.H.; Li, C. (2012). Encapsulation of *R. planticola* Rs-2 from alginate–starch–bentonite and its controlled release and swelling behaviour under simulated soil conditions.

# Anexos

## Anexo A Código empleado para el procesamiento de los datos de resistencia a la compresión



```
1 %Lectura de datos
2 - load('proma.txt');
3
4 - distini=proma(:,1);
5 %tiempo=proma(:,62);
6
7 %Asignacion de variables
8 % 3 dias de maduracion por mezcla (diatomite)
9
10 - p1=proma(:,2);
11 - p2=proma(:,3);
12 - p3=proma(:,4);
13 - p4=proma(:,5);
14 - p5=proma(:,6);
15 - p6=proma(:,7);
16
17 %Correccion del eje de distancia
18 - nt=length(proma(:,1));
19 - disti=proma(1);
20 - distf=proma(nt);
21 - dt=(distf-disti)/nt;
22 - d=0:dt:(nt-1)*dt;
23
24 % Determinación del rango e incremento de frecuencias en funcion de
25 % el intervalo de distancia dt y el periodo de distancia total de toma de datos
26 - n=max(size(d));
27 - dt=mean(diff(d));
28 - wmin=2*pi/max(d);
```

Figura A-1

The image shows a screenshot of the MATLAB R2012a software interface. The main window displays a script editor with the following code:

```
31
32     % Fitrado
33 -   filtro
34
35     % Transformada de la senal
36     % 3 dias de maduracion (material base DIATOMITA)
37 -   T1=fft(p1);
38 -   T2=fft(p2);
39 -   T3=fft(p3);
40 -   T4=fft(p4);
41 -   T5=fft(p5);
42 -   T6=fft(p6);
43
44     % Reconstruccion de la señal filtrada
45     % 3 dias de maduracion (material base DIATOMITA)
46 -   p1f=ifft(T1.*F');
47 -   p2f=ifft(T2.*F');
48 -   p3f=ifft(T3.*F');
49 -   p4f=ifft(T4.*F');
50 -   p5f=ifft(T5.*F');
51 -   p6f=ifft(T6.*F');
52
53     %Calculo de las areas bajo las curvas
54     % 3 dias de maduracion por mezcla (diatomite)
55
56 -   Ap1=real(trapz(d,p1f));
57 -   Ap2=real(trapz(d,p2f));
58 -   Ap3=real(trapz(d,p3f));
```

Figura A-2 (continuación)

The image shows a screenshot of the MATLAB R2012a software interface. The window title is "MATLAB R2012a". The menu bar includes "File", "Edit", "Text", "Go", "Cell", "Tools", "Debug", "Parallel", "Desktop", "Window", and "Help". The current folder is "C:\Program Files\MATLAB\R2012a". The editor window is titled "Editor - C:\Users\BUSTAMANTE\Documents\Archivos MATLAB29-10-2015\anexos.m\*". The code in the editor is as follows:

```
41 - T5=fft(p5);
42 - T6=fft(p6);
43
44 % Reconstruccion de la señal filtrada
45 % 3 dias de maduracion (material base DIATOMITA)
46 - p1f=ifft(T1.*F');
47 - p2f=ifft(T2.*F');
48 - p3f=ifft(T3.*F');
49 - p4f=ifft(T4.*F');
50 - p5f=ifft(T5.*F');
51 - p6f=ifft(T6.*F');
52
53 %Calculo de las areas bajo las curvas
54 % 3 dias de maduracion por mezcla (diatomite)
55
56 - Ap1=real(trapz(d,p1f));
57 - Ap2=real(trapz(d,p2f));
58 - Ap3=real(trapz(d,p3f));
59 - Ap4=real(trapz(d,p4f));
60 - Ap5=real(trapz(d,p5f));
61 - Ap6=real(trapz(d,p6f));
62
63 % Calculo del promedio de las areas
64 - Ap=real((Ap1+Ap2+Ap3+Ap4+Ap5+Ap6)/6);
65 - ApM1=real((Ap7+Ap8+Ap9+Ap10+Ap11+Ap12)/6);
66 - ApM2=real((Ap13+Ap14+Ap15+Ap16+Ap17+Ap18)/6);
67 - ApM3=real((Ap19+Ap20+Ap21+Ap22+Ap23+Ap24)/6);
68
```

Figura A-3 (continuación)



## Anexo B Gráficas de las replicas por mezcla y edad de maduración



Figura B-1

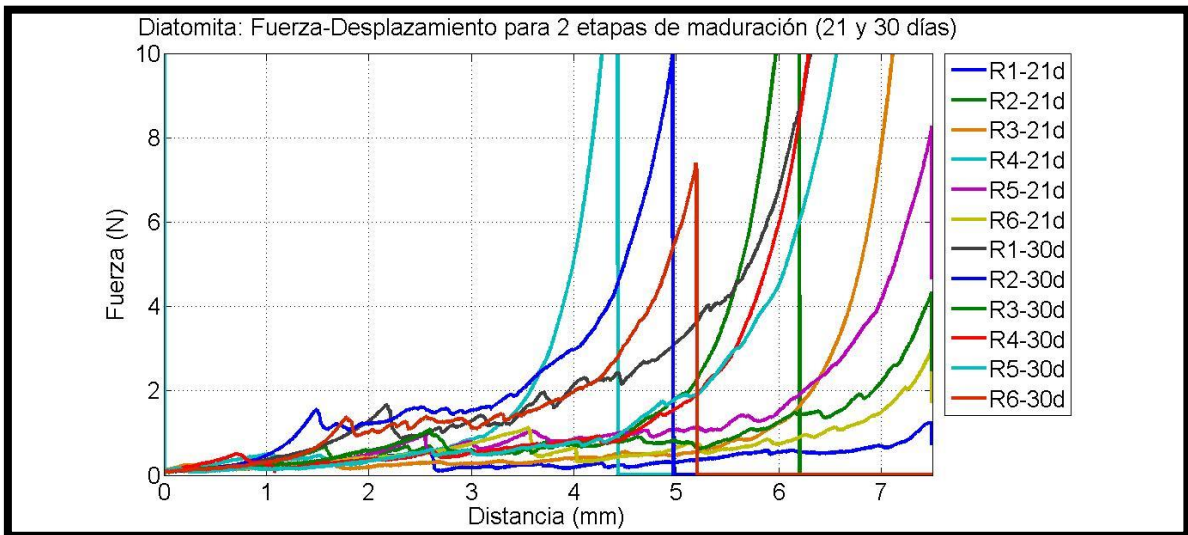


Figura B-2



Figura B-3

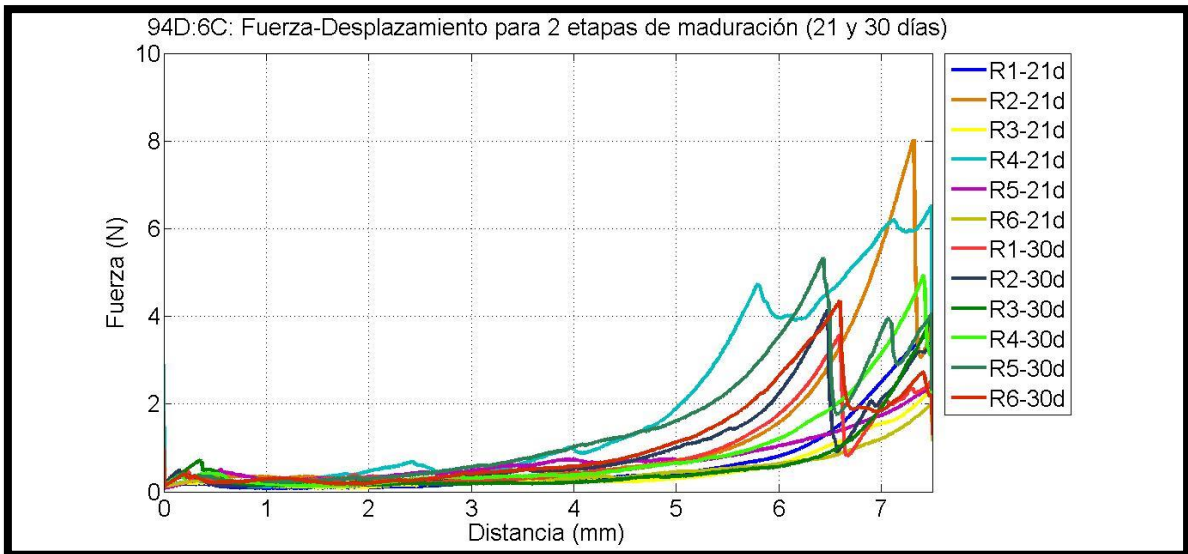


Figura B-4

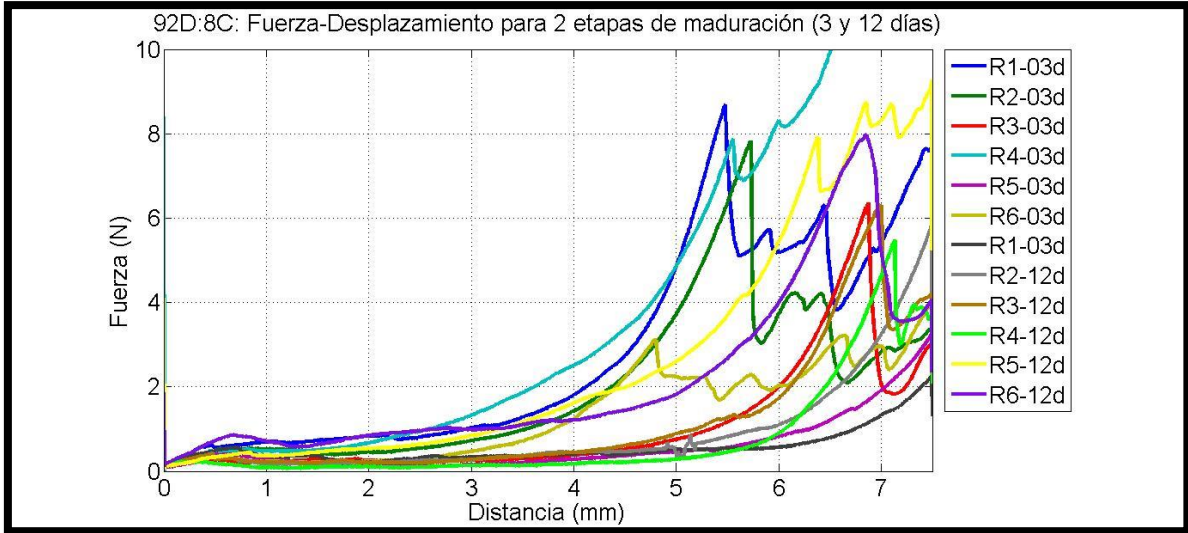


Figura B-5

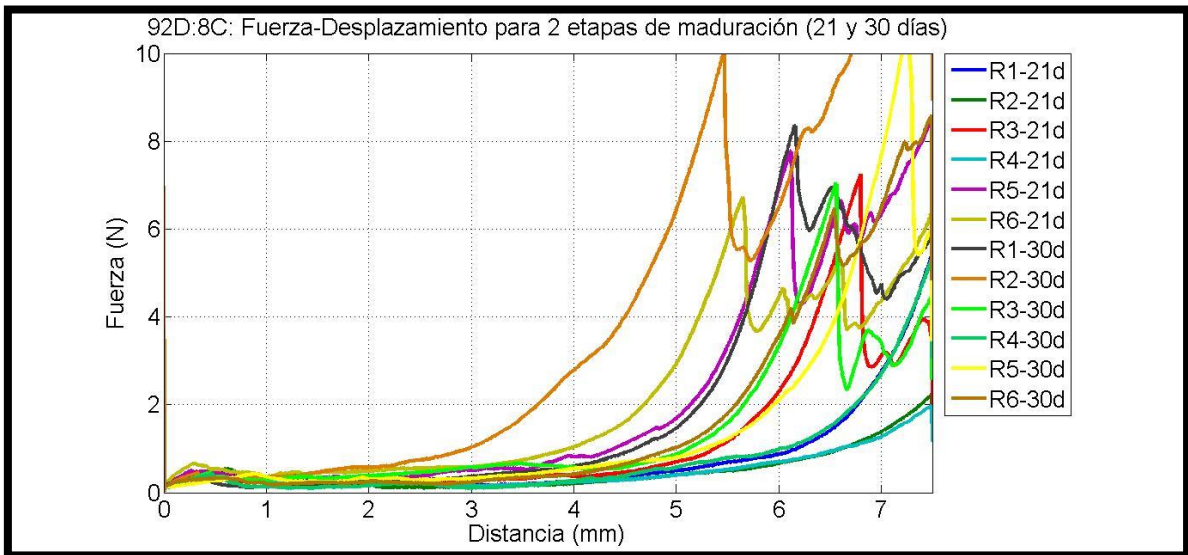


Figura B-6



Figura B-7

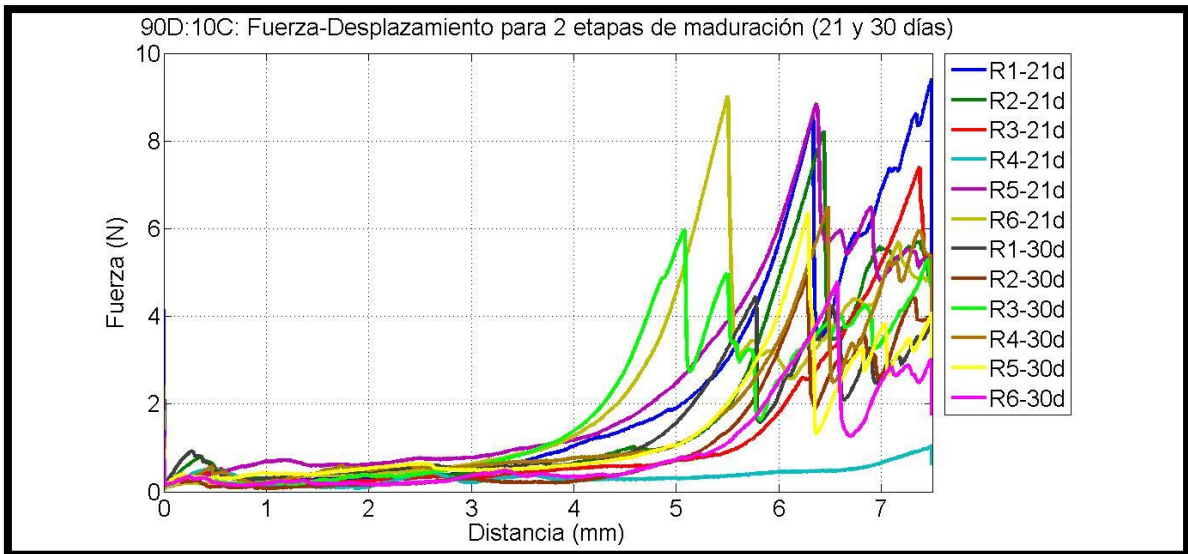


Figura B-8

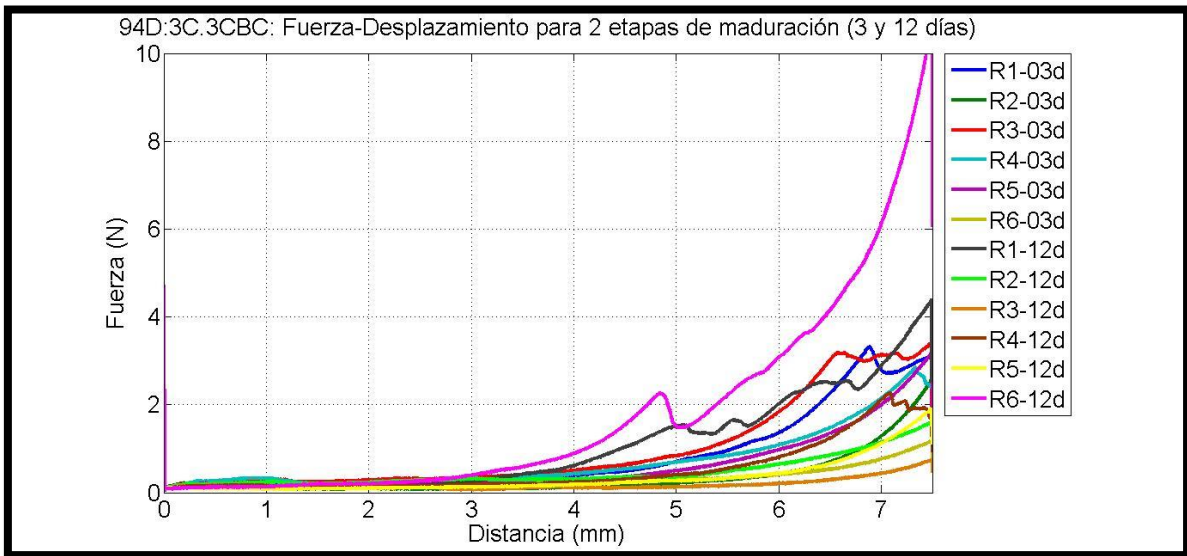


Figura B-9

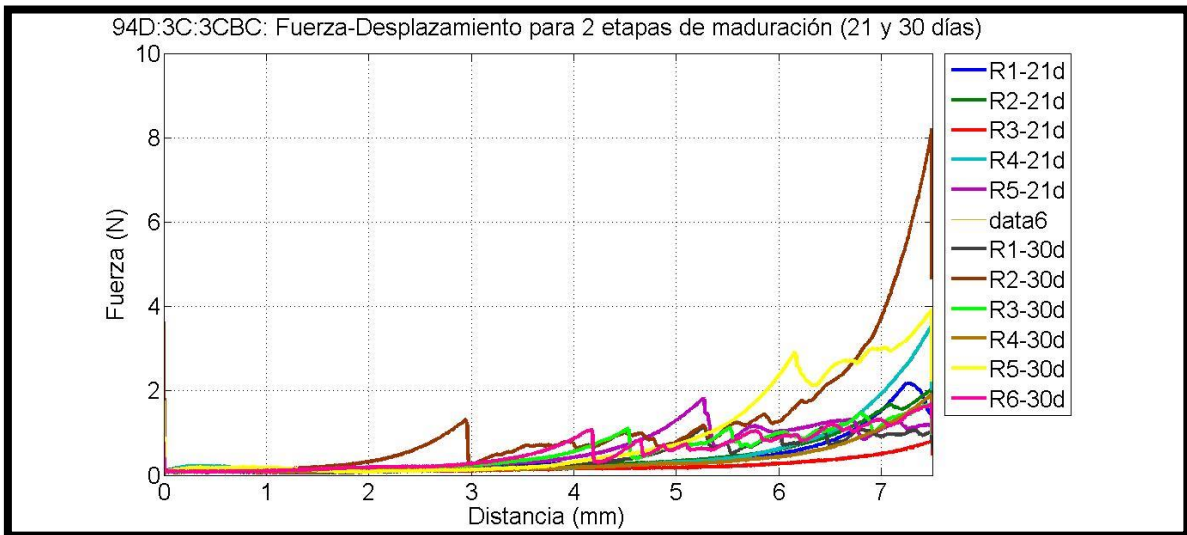


Figura B-10

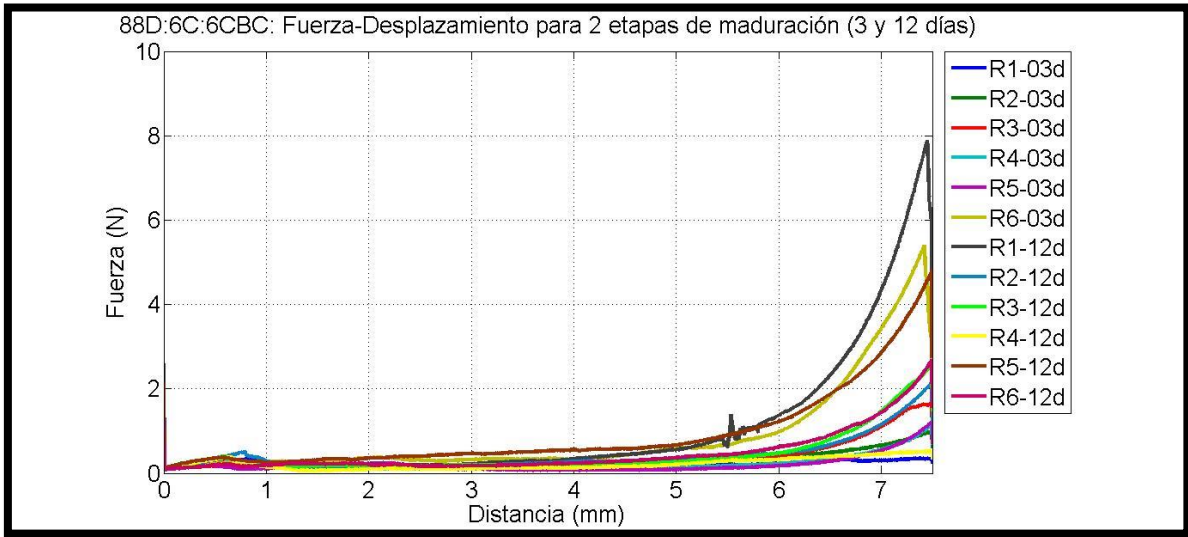


Figura B-11

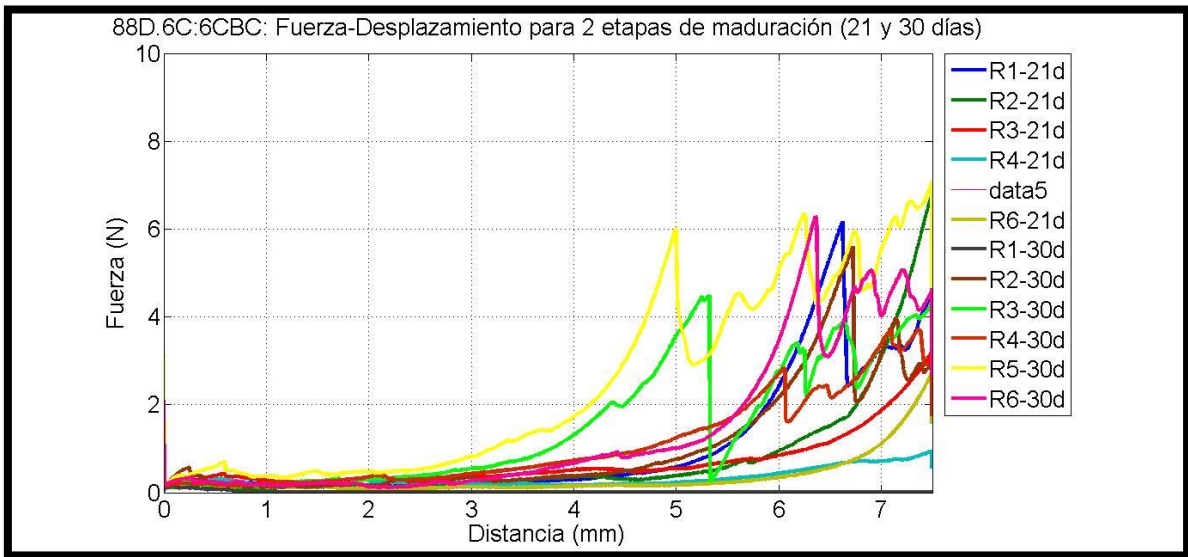


Figura B-12

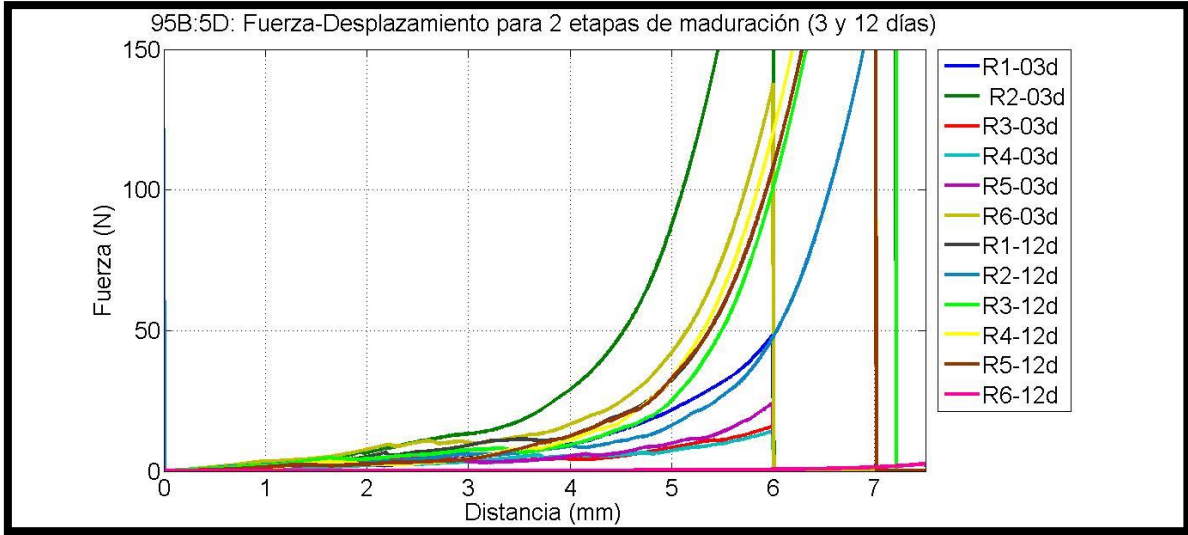


Figura B-13

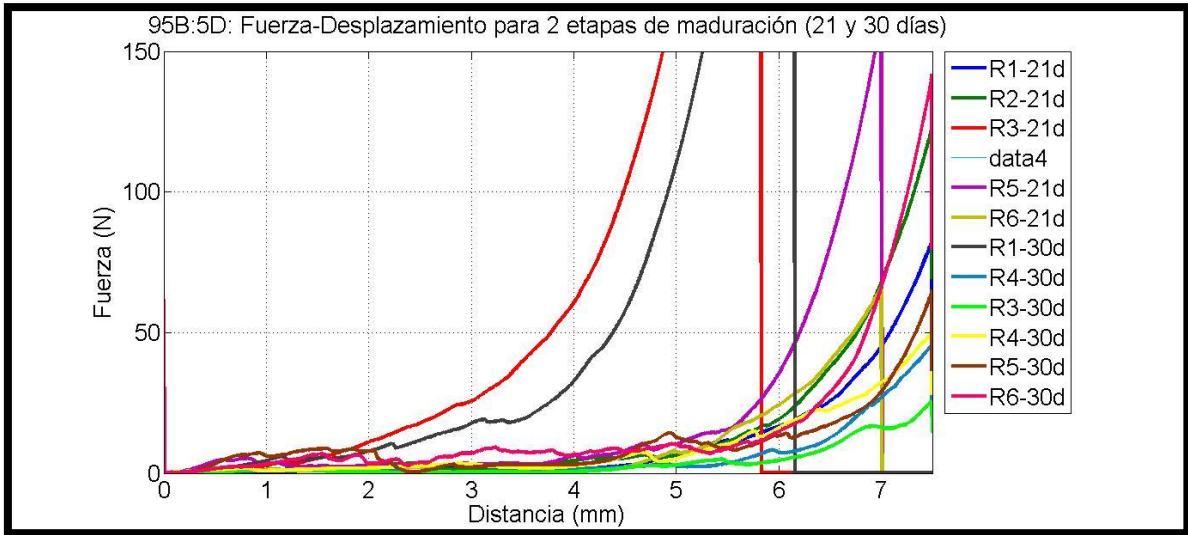


Figura B-14

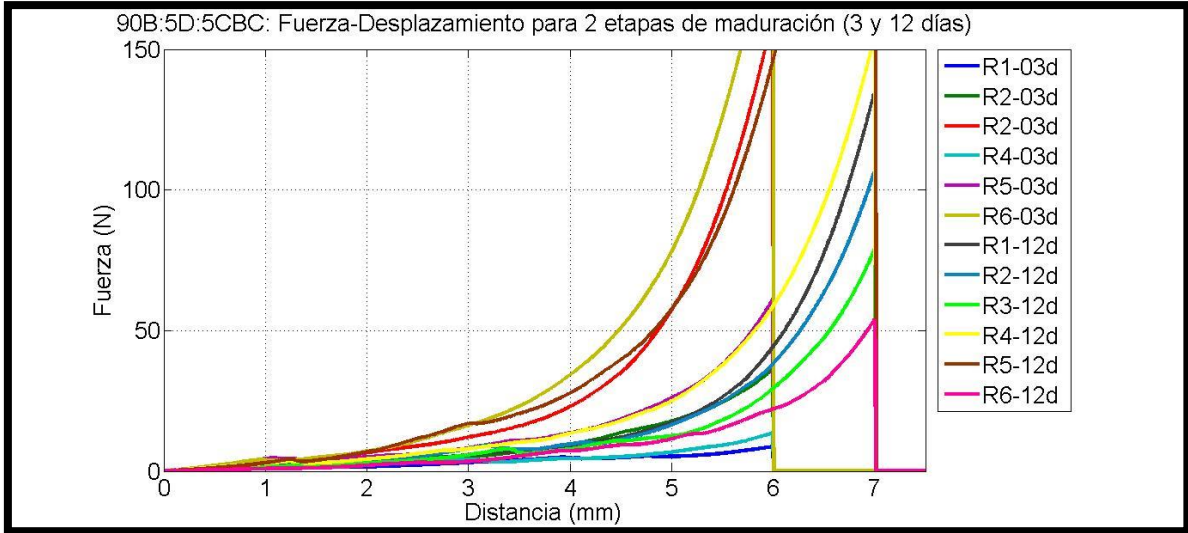


Figura B-15

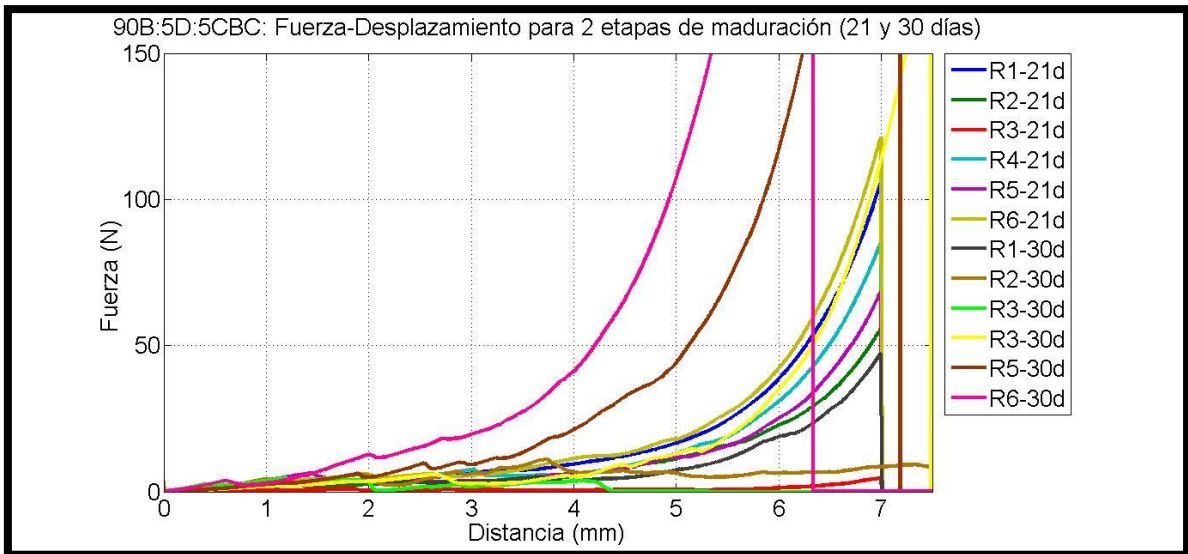


Figura B-16



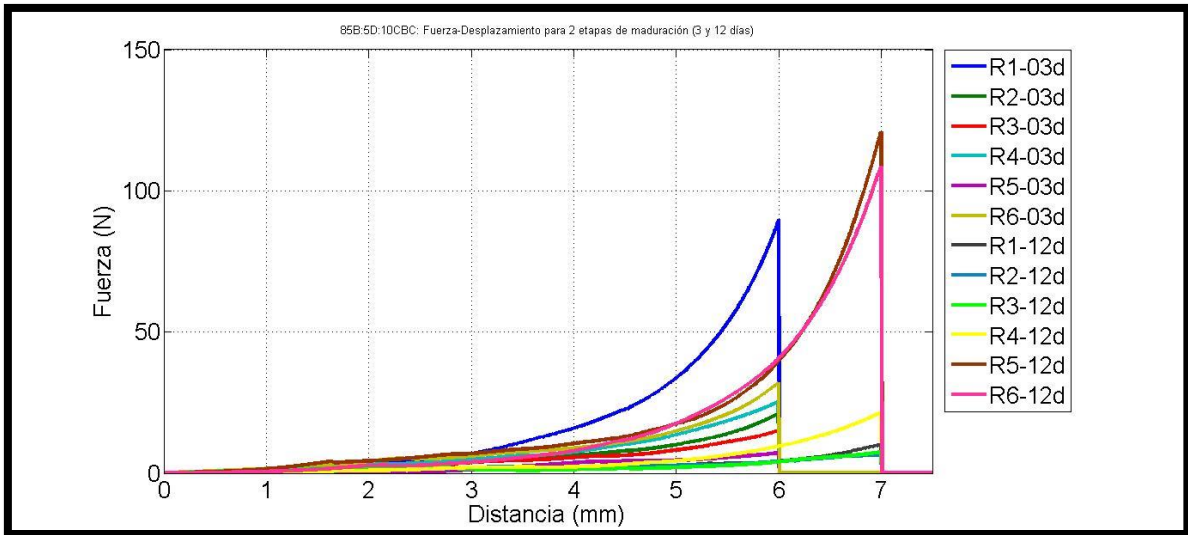


Figura B-17

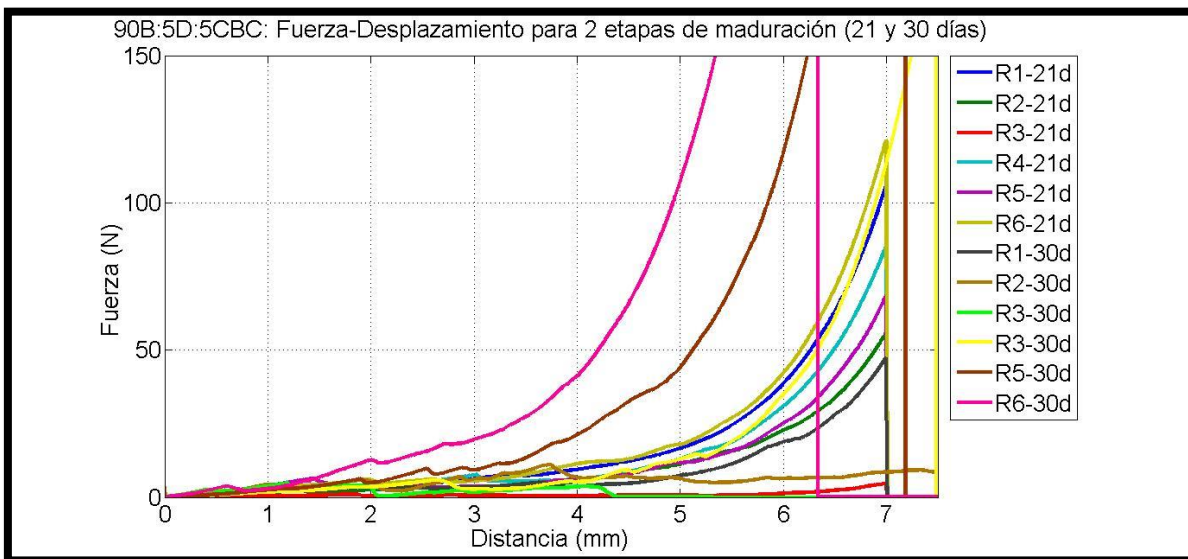


Figura B-18

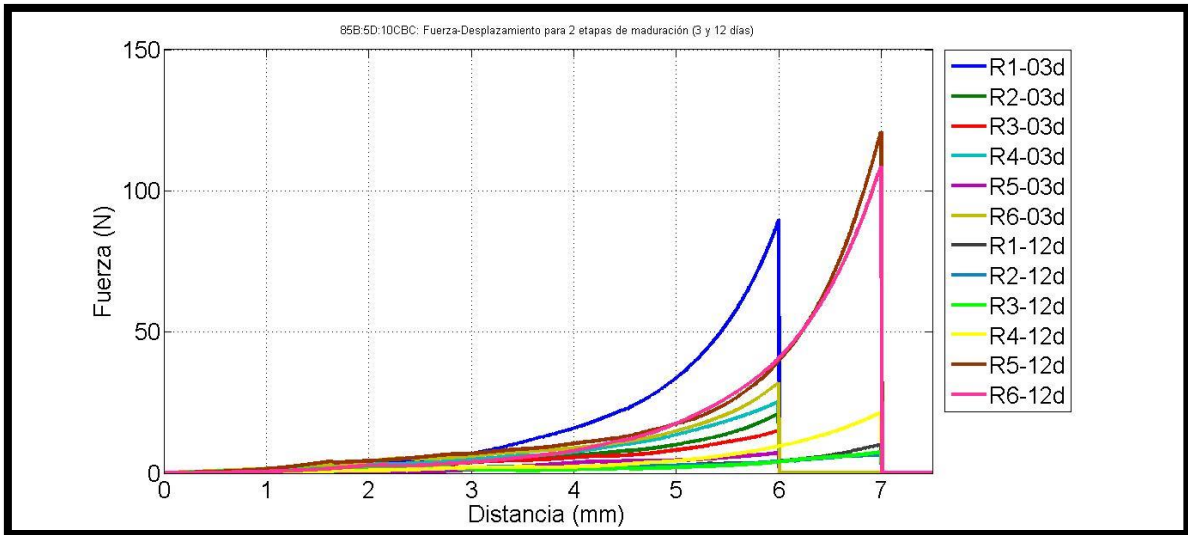


Figura B-19

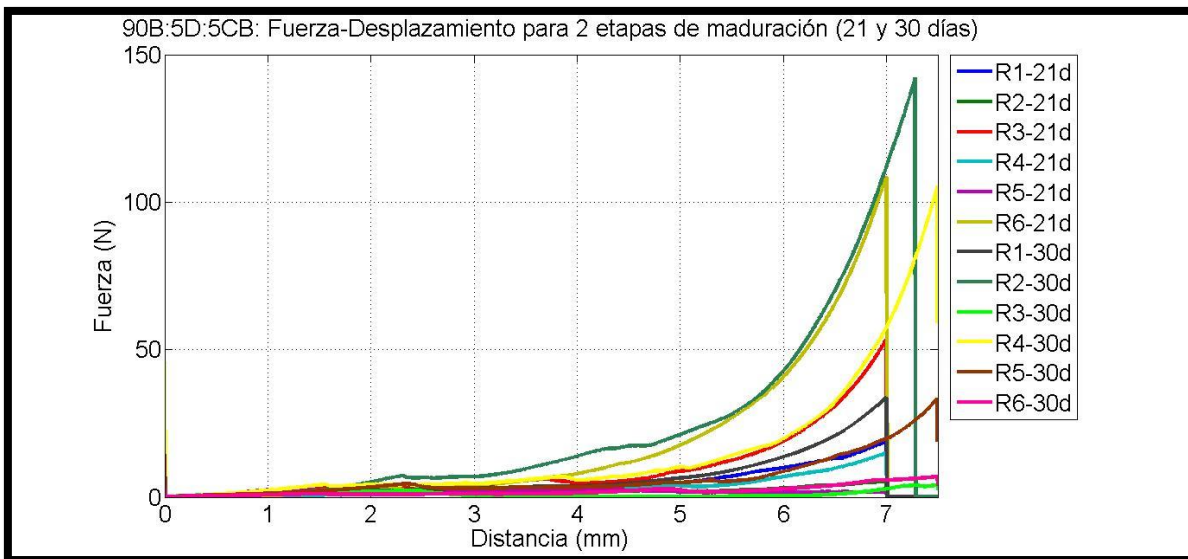


Figura B-20



Figura B-21

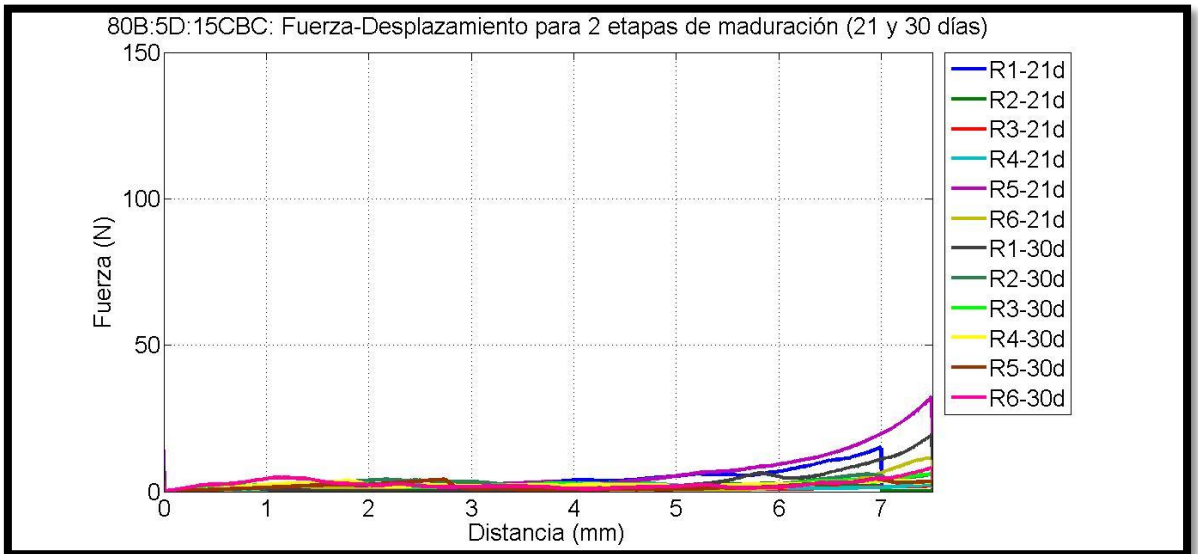


Figura B-22

## Anexo C Gráficas de las réplicas de la capacidad de absorción capilar de las MGs por mezcla

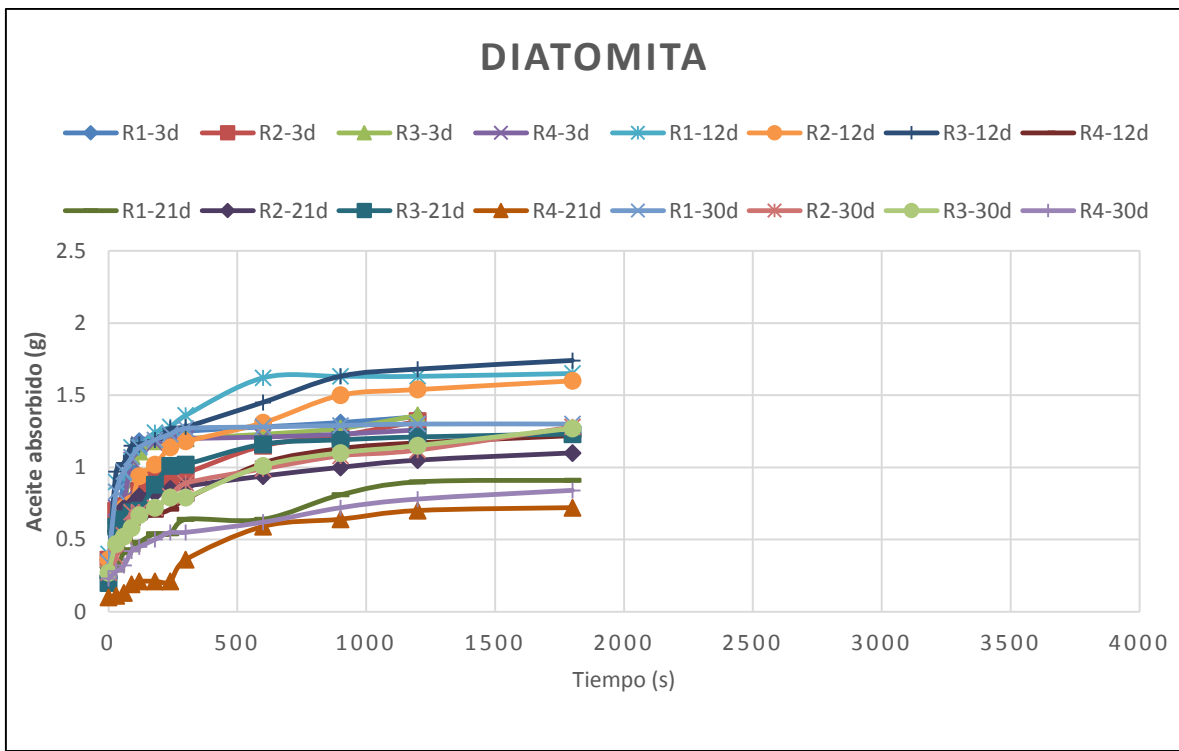


Figura C-1

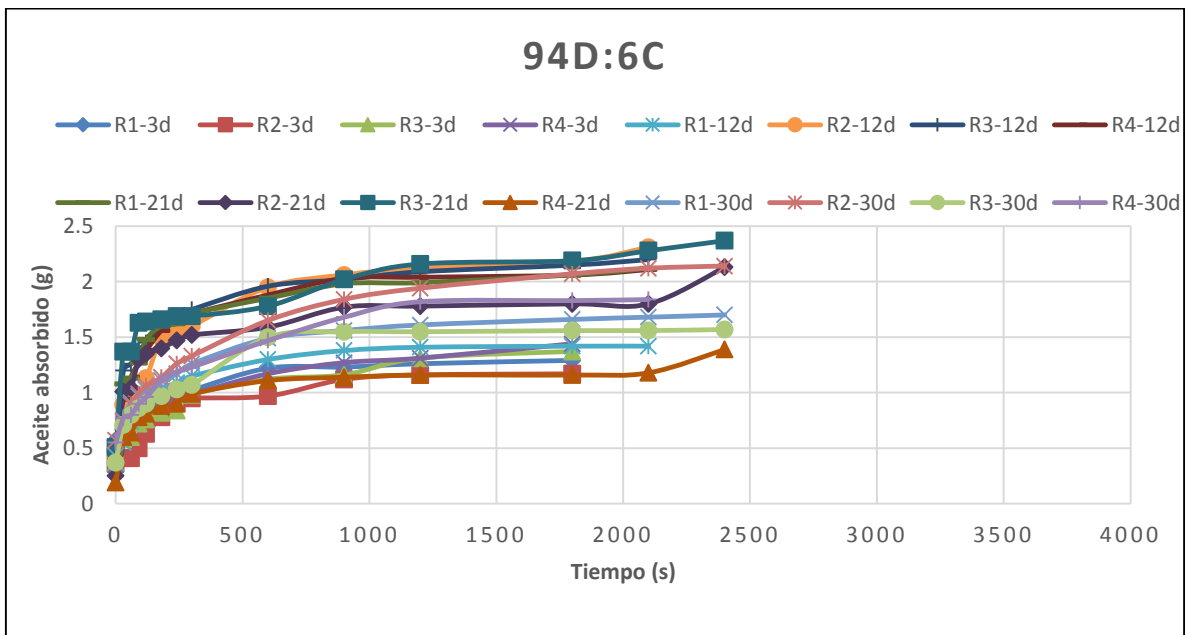


Figura C-2

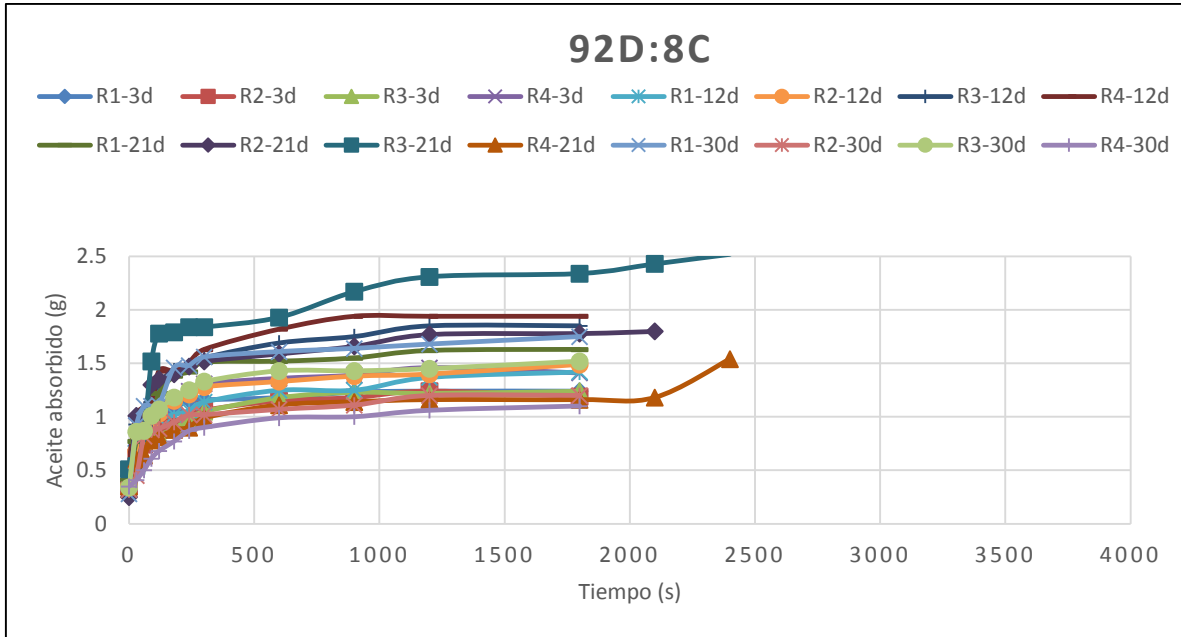


Figura C-3

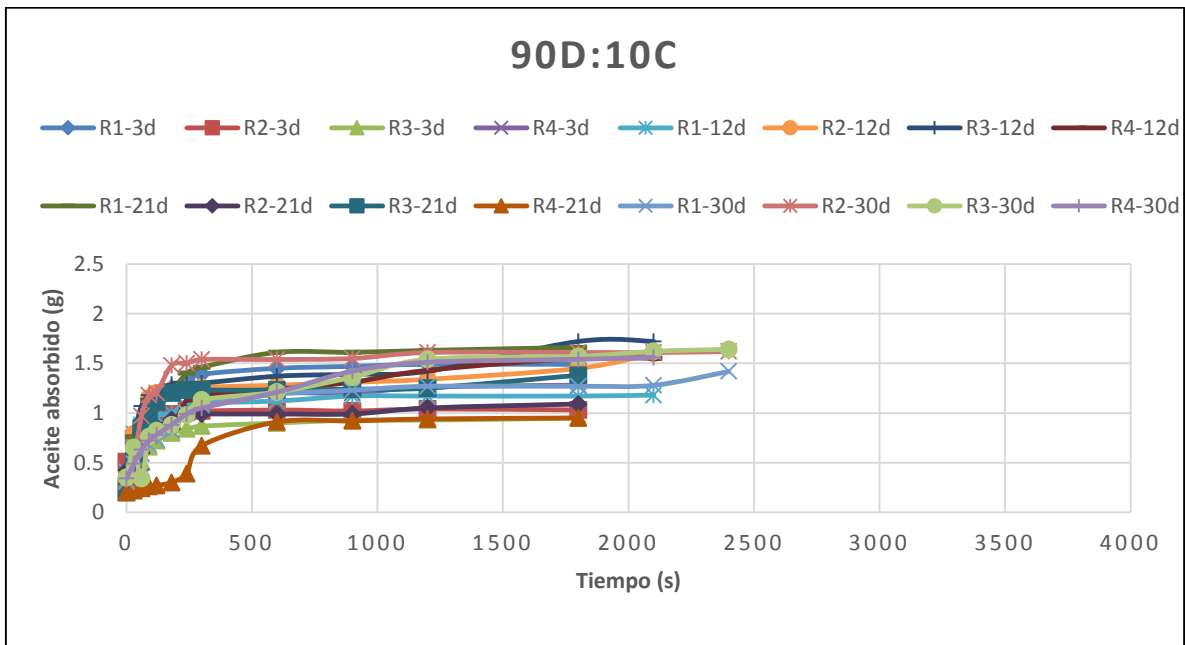


Figura C-4

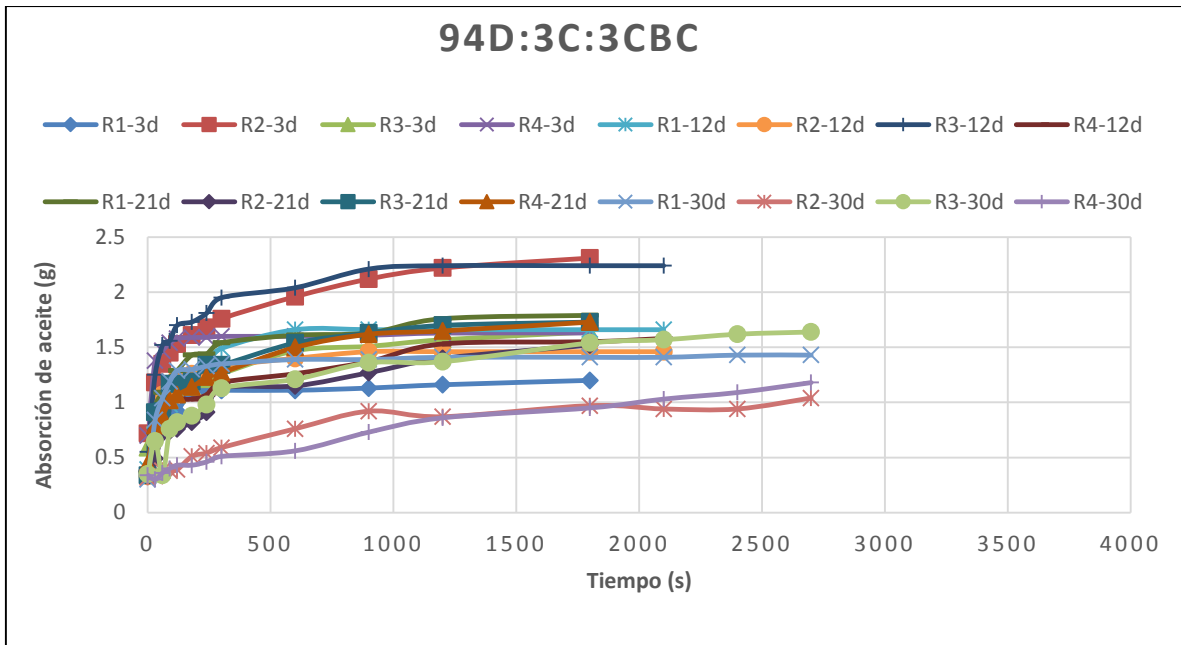


Figura C-5

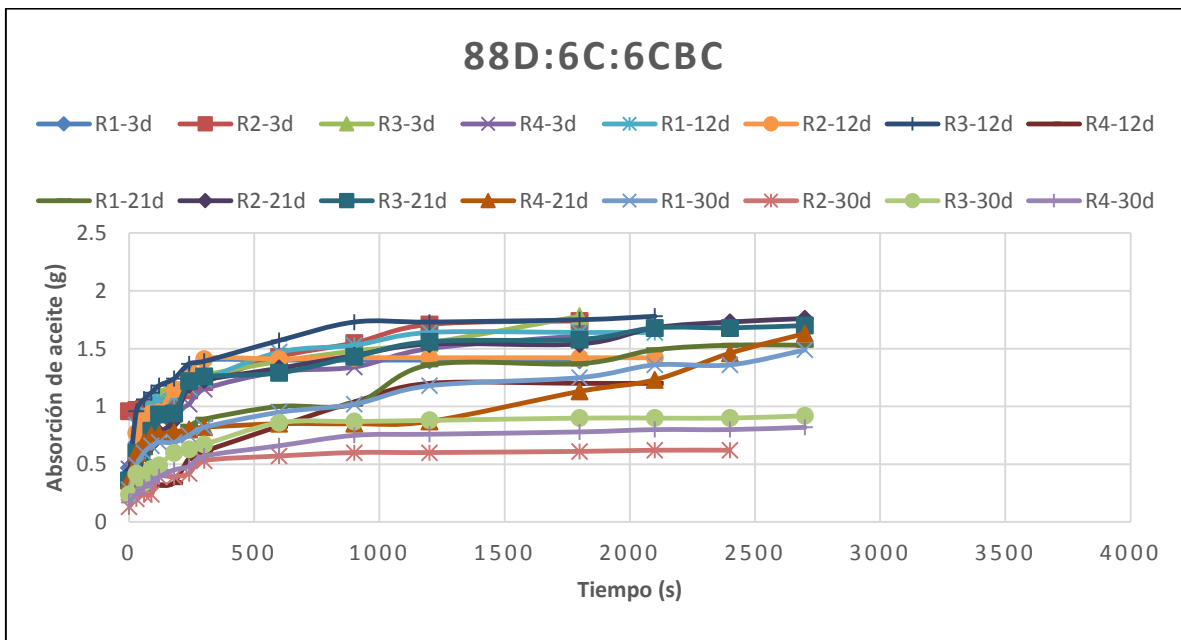


Figura C-6

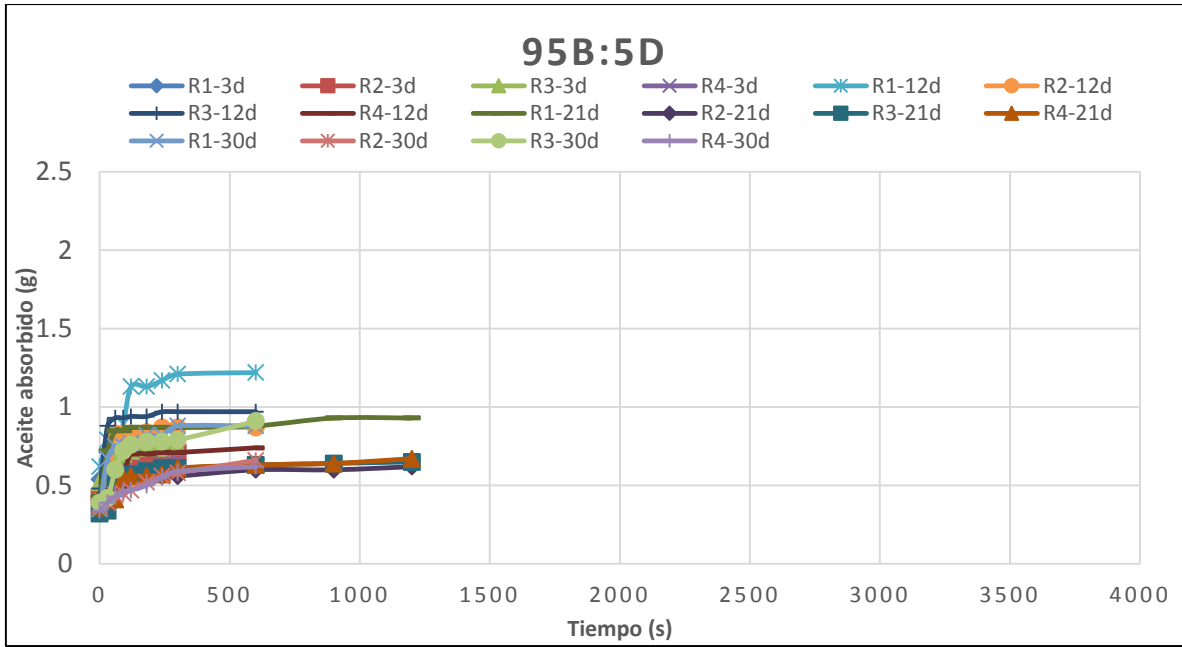


Figura C-7

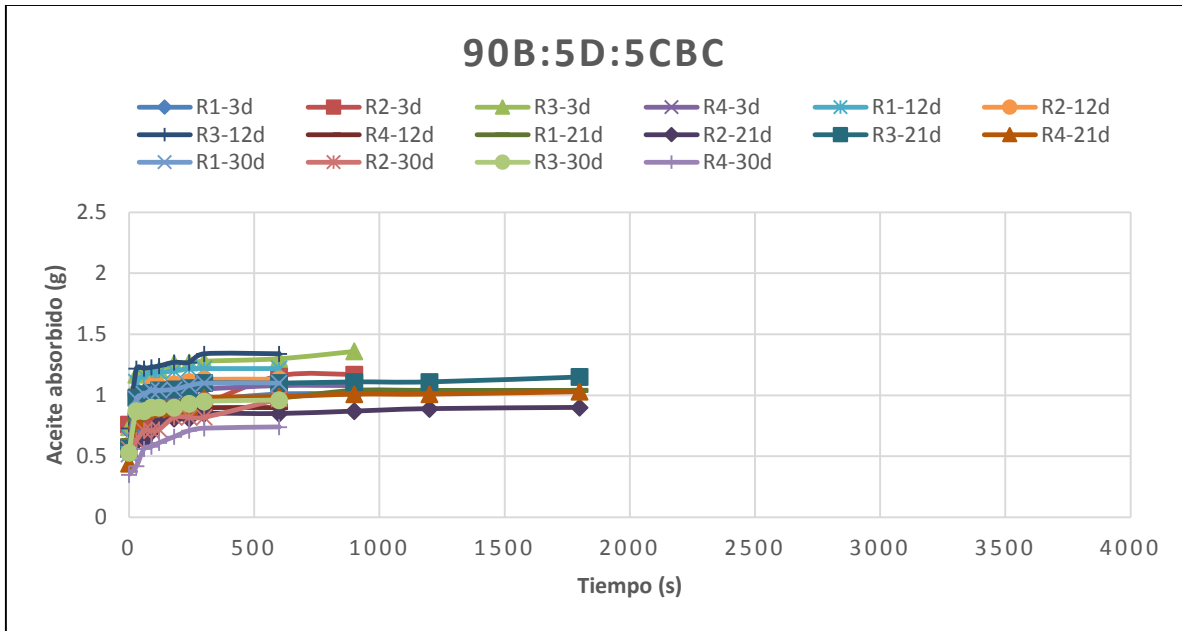


Figura C-8

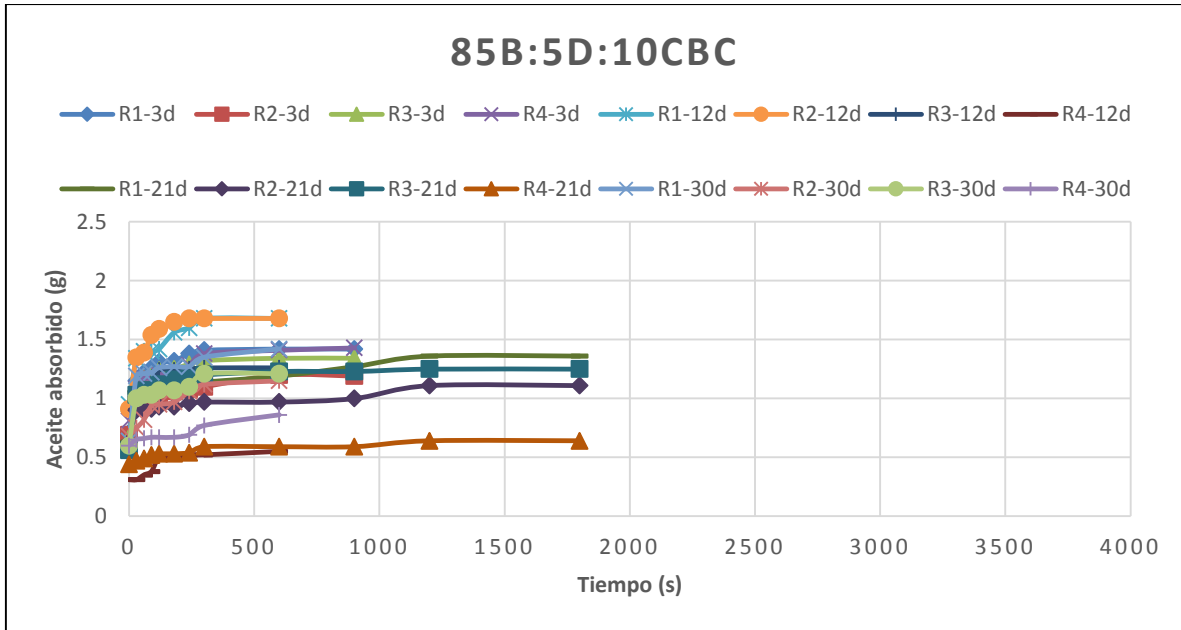


Figura C-9

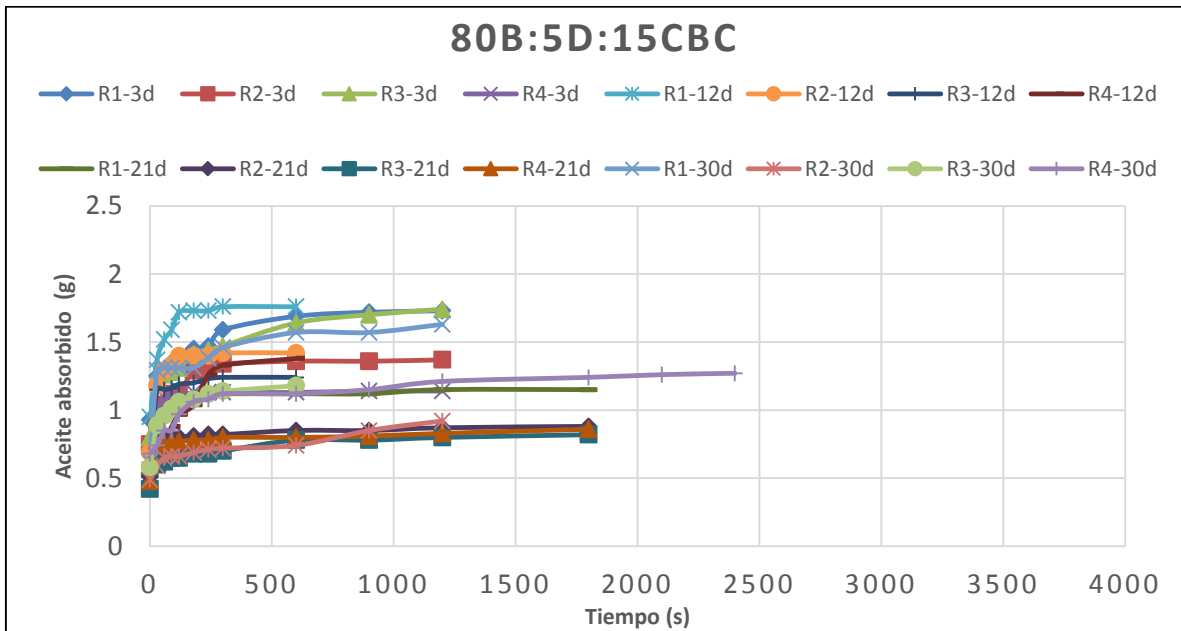


Figura C-10