

**“ADECUACIÓN DE MATERIALES ARCILLOSOS PARA LA
PURIFICACIÓN DE AGUAS EFLUENTES DE UNA FÁBRICA DE
PRODUCTOS LÁCTEOS”**



CAROL STEPHANY CERTUCHE ARENAS

LUIS EDMUNDO ORTIZ DELGADO

UNIVERSIDAD DEL CAUCA

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

POPAYÁN

2013

**“ADECUACIÓN DE MATERIALES ARCILLOSOS PARA LA
PURIFICACIÓN DE AGUAS EFLUENTES DE UNA FÁBRICA DE
PRODUCTOS LÁCTEOS”**



CAROL STEPHANY CERTUCHE ARENAS

LUIS EDMUNDO ORTIZ DELGADO

Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de

INGENIEROS FISICOS

DIRECTOR

Dr. JORGE ENRIQUE RODRÍGUEZ PAÉZ

UNIVERSIDAD DEL CAUCA

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

POPAYÁN

2013

NOTA DE ACEPTACIÓN

Dr. JORGE ENRIQUE RODRÍGUEZ PAÉZ

DIRECTOR

Ing. HEVERT ORLANDO DORADO

Jurado

Msc. JORGE WASHINGTON CORONEL

Jurado

Fecha de sustentación: Popayán, 25 de abril de 2013

A nuestros padres por su amor, a nuestros familiares y amigos por su apoyo, a la persona que confió en nuestro trabajo, Dr. Jorge Enrique Rodríguez.

AGREDECIMIENTOS GENERALES

Agradecemos a Dios, a la Universidad del Cauca por permitirnos hacer uso de sus recursos humanos, tecnológicos y administrativos, a nuestros padres quienes nos apoyaron e incentivaron cada día, a nuestros amigos quienes estuvieron a nuestro lado. Al profesor Jorge Enrique Rodríguez quien nos guio con gran sabiduría y paciencia. Al grupo de investigación CYTEMAC, por permitir el espacio y los equipos de laboratorio. Al señor Oliverio Cubillos quien nos brindó su ayuda y acceso a la materia prima abriéndonos las puertas de la ladrillera la Sultana. A las personas que nos colaboraron en el análisis de las muestras, del laboratorio de Geotecnia los señores Gabriel Alberto Lasso López, Mario Alfredo Lasso Ordoñez y la ingeniera Victoria Eugenia Muñoz Valencia, en el laboratorio de Reología a los señores Alcy René Cerón y Héctor Samuel Villada, en el análisis de FRX al Ingeniero Wilson Romero y al personal del laboratorio de Catálisis, quienes nos dieron acceso a estos laboratorios para realizar los análisis de las muestras. A los jurados el ingeniero Hevert Dorado y el profesor Jorge Washington Coronel

Al maestro Luis Fernando Echeverry y los profesores de la carrera quienes nos formaron como ingenieros físicos y a todas aquellas personas que colaboraron de una u otra manera para que este logro fuera posible.

Agradezco a mis padres María Heréldida Arenas y Juan Carlos Certuche quienes me han incentivado y apoyado en el transcurso de mi vida, a mis familiares que han estado presentes a lo largo de mi carrera, en especial a mi Tía Margoth Arenas. A Julián Andrés Sánchez quien me ha brindado su amor y compañía, a mis grandes amigos Julio Rodríguez, Adriana Burbano, Félix Rodríguez, Carlos Ospina y Eliana Hurtado con quienes compartí conocimientos, amistad y apoyo. A Luis Edmundo Ortiz, mi compañero, con el que realizamos este gran proyecto. Y a todas las personas que de una u otra manera aportaron para que este gran logro se realizara. Muchas gracias

Carol Stephany Certuche Arenas.

Agradezco a Dios por iluminarme, acompañarme y permitirme terminar mi carrera, a mis padres Lidia del Carmen Delgado Flórez y Edmundo Vitervo Ortiz Delgado quienes siempre me apoyaron y nunca me han dejado solo, al igual que mis tías Martha Hilda Delgado y Anita Inés Delgado, agradezco a cada uno de mis hermanos que de una u otra manera también compartieron mucho de mi carrera en el transcurso de ella Oswaldo, Diana, Yudy, Darwin, Nathaly, Darío y Tatiana, a mis primos Arturo, Orlando, Diana, Jony y sus familias que me apoyaron al llegar a la ciudad de Popayán, a mis amigos Hernán Cortez, Javier Ruiz, Cristian Medina, Carlos Gómez, David Martínez que siempre me apoyaron y agradezco a todas y cada una de las personas que estuvieron a mi lado y me apoyaron de una u otra forma muchas gracias.

A Carol Certuche arenas con quien compartimos este trabajo muchas gracias.

Luis Edmundo Ortiz Delgado.

CONTENIDO

INDICE DE FIGURAS	5
INDICE DE TABLAS	10
RESUMEN	11
INTRODUCCION	12
JUSTIFICACION DEL PROYECTO	
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	14
OBJETIVOS	14
OBJETIVO GENERAL	
OBJETIVOS ESPECIFICOS	
CAPITULO 1: CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA	16
1.1 ASPECTOS GENERALES DE LAS ARCILLAS	17
1.1.1 Alumino – Silicatos y su clasificación	18
1.1.2 Las arcillas	29
1.1.3 Uso de los aluminosilicatos.	22
1.2 RECOLECCIÓN Y LIMPIEZA DE LA MATERIA PRIMA.	24
1.3 ADECUACIÓN DE LA MATERIA PRIMA.	23
1.4 CARACTERIZACIÓN FÍSICA DE LA MATERIA PRIMA	24
1.4.1 Ensayos de Atterberg.	24
<i>Determinación del límite liquido</i>	24
<i>Determinación del límite plástico</i>	26
<i>Índice de plasticidad</i>	27
<i>Determinación del límite de contracción</i>	27
1.4.2 Gravedad Específica	30
1.5 CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA Y ESTRUCTURAL DE LA MATERIA PRIMA.	30

1.5.1	Fluorescencia de rayos x	31
1.5.2	Espectroscopia Infrarroja	33
1.5.3	Difracción de Rayos X.	38
1.5.4	Microscopia Electrónica de Transmisión (MET).	41
1.6	CONCLUSIONES	42
1.7	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43
CAPITULO 2: OBTENCION DE LAS SUSPENCIONES CERÁMICAS		45
2.1.	COMPORTAMIENTO DE LA ARCILLA EN EL AGUA	46
2.1.1	Plasticidad	46
2.1.2	Tixotropía	46
2.1.3	Capacidad de absorción	47
2.1.4	Permeabilidad	48
2.2.	SUSPENCIONES CERÁMICAS	48
2.2.1	Barbotina	48
2.3.	LA BARBOTINA Y SUS USOS	50
2.4.	CONFORMACION DE LA BARBOTINA ESTABLE	51
2.4.1	viscosidad en función de la concentración de solidos	52
2.4.2	Cambio de la viscosidad en función del porcentaje de defloculante	54
2.5.	COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE LA BARBOTINA ESTABLE	56
2.5.1	Esfuerzo	57
2.5.2	Velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$).	57
2.5.3	Comportamiento Dilatante	57
2.5.4	Comportamiento Plástico	57
2.5.5	Comportamiento Pseudoplástico	58
2.6	CONCLUSIONES	59

2.7	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	60
CAPITULO 3: CONFORMACION DE LAS PIEZAS CERAMICAS		61
3.1	PROCESAMIENTO CERÁMICO	61
3.1.1	Piezas por prensado	61
3.1.2	Piezas obtenidas por Colado (Método Coloidal)	63
3.2	CONFORMADO DE LAS PIEZAS POR COLADO: OBTENCIÓN DEL FILTRO	66
3.2.1	Obtención de los Moldes	66
3.2.2	Vaciado de la Barbotina: Conformación de pared	68
3.2.3	Secado de las piezas cerámicas conformadas por el método de colado	72
3.2.4	Sinterización de las piezas cerámicas	75
3.3	ADICIÓN DE TiO_2 A LAS PIEZAS CERÁMICAS	78
3.3.1	Características del TiO_2 y su efecto foto degradante	78
3.4	CONCLUSIONES	84
3.5	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	83
CAPITULO 4: PURIFICACION DE AGUAS RESIDUALES		84
4.1	MÉTODOS DE PURIFICACIÓN DE AGUAS	85
4.1.1.	Purificación de aguas residuales.	85
4.1.2	Métodos convencionales de desinfección	86
	<i>Desinfección con cloro.</i>	86
	<i>Desinfección con plata iónica.</i>	86
	<i>Purificación por ósmosis inversa.</i>	87
4.1.3	Aguas residuales de la industria láctea	87

<i>Composición de las aguas residuales de la industria láctea.</i>	87
<i>Métodos convencionales de purificación</i>	88
4.2 USO DE FILTROS EN LA ELIMINACION DE CONTAMINANTES ORGANICOS	91
4.2.1 Filtros de cerámica.	91
4.2.2 Filtro de carbón activado.	92
4.3 MÉTODO DE FOTODEGRADACIÓN	92
<i>Fotodegradación utilizando Dióxido de Titanio (TiO₂)</i>	93
4.4 FUNCIONALIDAD DE LAS PIEZAS SINTERIZADAS	94
<i>Características de las piezas</i>	94
4.1.1 Resultados del filtrado con el filtro conformado	95
<i>Metodología utilizada</i>	95
<i>Espectroscopia infrarroja FTIR</i>	96
<i>Variación del pH del líquido.</i>	98
4.4.2 Resultados del filtrado con un filtro que contenía TiO ₂ .	99
<i>Variación del pH para las muestras obtenidas con filtros conformados con TiO₂</i>	102
4.4.3 Efecto de la aplicación de luz UV	103
<i>Variación del pH para las muestras irradiadas con UV</i>	106
4.4.4 Determinación de la composición del filtrado en la disolución utilizando el método de FRX	107
4.5 CONCLUSIONES	108
4.6 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	109
ANEXOS	111

INDICE DE FIGURAS

FIGURA		PAGINA
FIGURA 1.1.	Diferencia de tamaños (MET) en los minerales de la arcilla Esmectita y Caolinita.	20
FIGURA 1.2.	Morfología de los minerales de la arcilla (a) Escamas, (b) listones, (c) Fibras.	20
FIGURA 1.3.	Representación de la estructura de la caolinita, una arcilla de dos capas.	21
FIGURA 1.4.	Molino a bolas utilizado para moler la materia prima. Página 12.	23
FIGURA 1.5.	Porción de pasta en el aparato casa grande.	25
FIGURA 1.6.	Ranura realizada en la muestra.	25
FIGURA 1.7.	Unión de los bordes del suelo al final del ensayo.	25
FIGURA 1.8.	Moldeado de filamentos de arcilla para determinar el límite plástico.	26
FIGURA 1.9.	Enrasamiento del mercurio durante el procedimiento de determinación del límite de contracción.	28
FIGURA 1.10.	Volumen de mercurio desplazado al depositar la pastilla de material seco dentro del recipiente.	28
FIGURA 1.11.	Vibraciones de tensión y flexión que presentan las moléculas.	34
FIGURA 1.12.	Superposición de infrarrojos muestras puerto tejada y villa rica secas.	34
FIGURA 1.13.	Deconvolución de los espectros IR, en el rango entre 3800 – 2700 cm^{-1} , correspondientes a las muestras (a) Muestra 1, (b) Muestra 2, (c) Muestra y (d) Muestra 4.	35
FIGURA 1.14.	Deconvolución de los espectros IR, en el rango entre 1300-800 cm^{-1} , correspondiente a las muestras (a) Muestra 1, (b) Muestra 2, (c) Muestra y (d) Muestra 4.	36

FIGURA 1.15.	Deconvolución de los espectros IR, en el rango de entre 800- 400 cm^{-1} , correspondientes a las muestras (a) Muestra 1, (b) Muestra 2, (c) Muestra y (d) Muestra 4.	37
FIGURA 1.16.	Reflexión de los rayos x en las capas reflectantes de un cristal.	39
FIGURA 1.17.	Difractogramas de rayos X correspondientes a las muestras: (a) Muestra1, (b) Muestra 2, (c) Muestra 3 y (d) Muestra 4.	40
FIGURA 1.18.	Fotografías obtenidas con MET de las muestras de interés: (a) Muestra 1, (b) Muestra 2, (c) Muestra 3 y (d) Muestra 4.	42
FIGURA 2.1.	Disposición de las moléculas de agua sobre la superficie de un paquete elemental de caolinita Estructura ideal de una lámina de caolinita.	47
FIGURA 2.2.	Pasos para obtención de una pieza cerámica por el método de colado.	49
FIGURA 2.3.	Pasos realizados para obtener el polvo arcilloso utilizado en la conformación de la barbotina.	52
FIGURA 2.4.	Agitador eléctrico y viscosímetro utilizados para determinar la viscosidad de las suspensiones estudiadas.	53
FIGURA 2.5.	Curva de Viscosidad en función del porcentaje en sólidos (arcilla) para una suspensión de 100 ml	54
FIGURA 2.6.	Curva de viscosidad en función de la cantidad de defloculante obtenida para 100 ml de una barbotina, con densidad teórica de 1.65 g/cm^3 , constituida por 62% material arcilloso y 38% líquido.	55
FIGURA 2.7.	Barbotina estable obtenida para el desarrollo de este trabajo	55
FIGURA 2.8.	Deformación de un fluido entre platos paralelos	56
FIGURA 2.9.	Curvas de flujo (a) y de viscosidad (b) que describen distintos tipos de comportamiento de un fluido.	57

FIGURA 2.10.	Curvas de flujo (a) y de viscosidad (b) correspondientes a una barbotina estable conformada con 62% de polvo arcilloso y 38% líquido (agua).	59
FIGURA 3.1.	(a) Prensa accionada neumáticamente y (b) prensa accionada por acción hidráulica.	63
FIGURA 3.2.	Esquema que indica las etapas típicas del procesamiento cerámico usando el método de colado	64
FIGURA 3.3.	En (a) se indican los pasos seguidos durante el método de colado, “Slip casting” y en (b) la formación de pared que ocurre por el contacto entre la barbotina y el molde.	65
FIGURA 3.4.	(a) Molde de madera utilizado para obtener el molde de yeso y (b) vaciado de la mezcla yeso-agua dentro del molde de madera.	67
FIGURA 3.5.	Molde de yeso en su etapa final.	68
FIGURA 3.6.	Vaciado de la barbotina en el molde de yeso.	68
FIGURA 3.7.	Pasos del colado desde el vaciado en el molde hasta el conformado de la pieza dentro de él.	70
FIGURA 3.8.	Piezas en verde conformadas considerando el control de los diversos parámetros (a) y (b) piezas conformadas sin el control requerido.	70
FIGURA 3.9.	Ancho de pared en función del tiempo de permanencia de la barbotina en el molde de yeso.	71
FIGURA 3.10.	Sistema yeso-base metálica, utilizado para conformar pequeñas pastillas	72
FIGURA 3.11.	Peso vs días de secado de las pastillas	73
FIGURA 3.12.	Contracción de las piezas: espesor de la pieza (mm) en función del tiempo (días)	74
FIGURA 3.13.	Cronogramas de calentamiento utilizados para sinterizar las piezas cerámicas	76

FIGURA 3.14.	Porcentaje de porosidad de las piezas variando la temperatura de sinterización	76
FIGURA 3.15.	Graficas del porcentaje de contracción (a) y pérdida de peso (b) respecto a la temperatura de sinterización	77
FIGURA 3.16.	(a) Pieza cerámica obtenida por colado, sinterizada a 550°C durante 5 horas, y (b) pastillas en verde y sinterizadas a 550°C (5 horas)	78
FIGURA 3.17.	Curvas de flujo correspondientes a barbotinas conformadas con 62% en sólidos y que contienen: (a) 1% de TiO ₂ y (b) 3% de TiO ₂	80
FIGURA 3.18.	Curvas de viscosidad para barbotinas conformadas con 62% en sólidos y que contienen: (a) 1% de TiO ₂ y (b) 3% de TiO ₂	80
FIGURA 4.1.	Estructura de una bacteria	86
FIGURA 4.2.	Espectros infrarrojos correspondientes al suero entero (a) y al suero diluido (b).	91
FIGURA 4.3.	Disposición del filtrado por gravedad utilizando piezas sinterizadas a 500, 550 y 600°C, con diferente tamaño de pared.	94
FIGURA 4.4.	Montaje para filtración al vacío	95
FIGURA 4.5.	Espectros IR correspondientes al suero diluido (60:40 suero- agua) (a), y a los líquidos resultantes del filtrado al hacer pasar la dilución a través de las piezas cerámicas sinterizadas (550°C/5 hr) con diferente espesor de pared: (b) 4 min y (c)5 min de contacto barbotina- molde, durante su conformado.	96
FIGURA 4.6.	Deconvolución de los espectros IR, entre 1009 y 1200 cm ⁻¹ , correspondientes al suero diluido (a) y a los líquidos resultantes del filtrado a través de las piezas sinterizadas (550°C/5hr) cuya pared corresponde a: (b) 4 min y (c) 5 min de contacto barbotina-molde.	97

- FIGURA 4.7.** Espectros IR deconvolucionados, entre 1000 y 1500 cm^{-1} , del suero diluido (a) y de los líquidos del filtrado obtenidos al hacer pasar la dilución por piezas cerámicas sintetizadas ($550^{\circ}\text{C}/5\text{hr}$) con espesor de pared correspondiente a 4 min, con 1% (a) y 5% (b) de TiO_2 , y de 5 min de contacto barbotina- molde, 1% (d) y 5% (e) de TiO_2 . **100**
- FIGURA 4.8.** . Espectros IR deconvolucionados, entre 1500 y 1800 cm^{-1} , del suero diluido (a) y de los líquidos de filtrado obtenidos al hacer pasar la disolución por piezas cerámicas sinterizadas ($550^{\circ}\text{C}/5\text{hr}$) con espesor de pared correspondiente a 4min de contacto barbotina-molde, con 1% (b) y 5% (c) de TiO_2 , y de 5 min de de contacto barbotina-molde, con 1% (d) y 5% (e) de TiO_2 **101**
- FIGURA 4.9.** Filtros que contienen TiO_2 sometidos a la acción de luz UV **103**
- FIGURA 4.10.** Espectros IR deconvolucionados, entre 1000 y 1500 cm^{-1} , de suero diluido (a) y de los líquidos de filtrado obtenidos al hacer pasar la dilución por piezas cerámicas sinterizadas ($550^{\circ}\text{C}/5\text{hr}$) con espesor de pared correspondientes a 4 min de contacto barbotina-molde. Con 1% de TiO_2 , sin (b) y con (c) radiación UV, y 5 min de contacto barbotina-molde, sin (d) y con (e) radiación. **105**
- FIGURA 4.11.** Espectros IR deconvolucionados, entre 1009 y 1200 cm^{-1} donde se encuentran las bandas características de la lactosa, del suero diluido (a) y de los líquidos del filtrado obtenidos al ser irradiados con luz UV y pasados por piezas cerámicas sinterizadas ($550^{\circ}\text{C}/5\text{hr}$), y que contienen 1% de TiO_2 , con espesor de pared correspondiente a 4 min (b) y 5 min (c) de contacto basrbotina-molde. **106**

INDICE DE TABLAS

TABLA		PAGINA
TABLA 1.1	Limites Attermberg correspondientes a cada una de las muestras estudiadas.	29
TABLA 1.2	Valores de gravedad específica para las muestras 1 y 4 que fueron seleccionadas como de interés para este trabajo.	30
TABLA 1.3	Resultados obtenidos con Fluorescencia de rayos X (XRF) de las muestras de interés, composición dada como óxidos.	32
TABLA 1.4	Asignación de los grupos funcionales a las bandas de los espectros IR correspondientes a muestras de Puerto Tejada y Villa Rica.	37
TABLA 3.1.	Espesor de pared de las piezas en verde considerando distintos tiempos de permanencia en el molde de la barbotina	71
TABLA 3.2.	Tiempo de secado (días) vs peso (gr) por día.	73
TABLA 3.3.	Espesor de pared obtenido para las piezas que se conformaron con barbotinas que permanecieron diferentes intervalos de tiempo en contacto con el molde y que fueron sinterizadas a 550°C durante 5	77
TABLA 3.4.	Espesor de pared de piezas sinterizadas a 550°C durante 5 horas y que fueron conformadas de barbotinas que estuvieron en contacto con el molde durante diferentes intervalos de tiempo, entre 1 y 6 minutos.	81
TABLA 4.1	Análisis de densidad, materia grasa, acidez y proteína del suero que se origina en el proceso normal de producción en la empresa “Lácteos Colombia”, Popayán	90
TABLA 4.2	Valores de área integrada correspondiente a las bandas características de a la lactosa.	98
TABLA 4.3	Cambios del pH que experimenta la disolución al ser filtrada.	99
TABLA 4.4	Área integrada para las principales bandas asociadas a las proteínas en el rango 1500 – 1800 cm ⁻¹ .	102
TABLA 4.5	pH de la muestra obtenida a través de los filtros	103
TABLA 4.6	Área integrada de las principales bandas asociadas a la lactosa.	106
TABLA 4.7	Cambios del pH después del filtrado.	107
TABLA 4.8	Resultados obtenidos con fluorescencia de rayos X (XFR) de las muestras irradiadas con luz UV para las piezas de 4 y 5 min (crecimiento de pared) y 1% de TiO ₂ .	107

RESUMEN

El agua es el compuesto más importante para la mayoría de los seres vivos, así como para las plantas y los animales, encontrándose en ellos en gran cantidad y siendo, además, necesaria para diversos procesos vitales. Aunque se habla mucho de la importancia de esta, no hay verdadera conciencia social sobre el cuidado que debemos tener para no desperdiciarla ni contaminarla.

La incorporación de materias extrañas, como microorganismos, productos químicos, residuos industriales y de otros tipos, o aguas residuales, deterioran la calidad del agua y la hacen inútil para los usos pretendidos, siendo el sector industrial el que más aporta a la contaminación de este vital líquido. Así, por ejemplo, la industria láctea produce una gran cantidad de suero de leche que podría ser recuperado para ser usado en varias industrias, pudiéndose procesar para fabricar suero en polvo y proteínas de alta calidad, productos de uso alimenticio, aumentando su valor si es desmineralizada. Estas operaciones se pueden realizar a través de procesos que hacen uso de membranas especiales o por evaporación. Muchos trabajos han demostrado la ventaja de las técnicas que utilizan membranas, por ejemplo una espiral de ósmosis inversa (RO) para la concentración de suero de leche, permitiendo un ahorro de energía de aproximadamente el 60% en comparación con lo que se consume cuando se utiliza evaporación. Sin embargo, en algunos casos, las aguas residuales (efluentes) producidas en esta industria no son valoradas y se vierte a los ríos que se localizan en sus alrededores ocasionando, con el transcurso del tiempo, que el suero se vuelva más ácido y produzca algunas bacterias que contaminan el agua potable bombeada desde el río. De esta manera el suero de leche se convierte en un elemento contaminante para el río, requiriéndose, por lo tanto, dar una solución para prevenir esta importante contaminación, la cual es difícil de evitar.

Considerando lo anterior, esta propuesta de investigación buscaba desarrollar un dispositivo que permitiera purificar los efluentes vertidos por las industrias lácteas, utilizando para ello material arcilloso, modificado, proveniente de zonas rurales del departamento del Cauca. Como resultado del desarrollo de este proyecto, y con base en las características composicional y microestructural, principalmente, de las materias primas analizadas, se conformaron piezas empleando el método coloidal, después de obtener barbotinas estables del material arcilloso seleccionado. Las piezas conformadas se sinterizaron a 550°C durante 5 horas, para obtener una porosidad adecuada, y estas se utilizaron para filtrar efluentes de la industria láctea. Los resultados indican que estos filtros redujeron la presencia de lactosa y proteína en los efluentes. Al incorporar TiO₂ fase anatasa, al filtro arcilloso aumento la eficiencia del mismo en la reducción de lactosa y proteínas, optimizándose cuando se utilizó la capacidad fotodegradante del óxido, al irradiar el filtro con luz ultravioleta.

INTRODUCCION

JUSTIFICACIÓN DEL PROYECTO

La contaminación del agua es uno de los principales factores que afecta la salud de los seres humanos y los animales. A pesar de que el acceso a agua potable ha sido declarado un derecho humano, por las Naciones Unidas (El 28 de julio de 2010 a través de la Resolución 64/292,), en algunas áreas rurales los pobladores no cuentan con plantas de tratamiento de este vital líquido y utilizan de manera directa el agua de los ríos, quebradas, riachuelos y pozos que, generalmente, contienen un elevado grado de contaminación. En gran parte del mundo a las fábricas, y entre ellas las de productos lácteos, vierten apreciable cantidad de contaminantes a los ríos dificultando, de esta manera, el acceso directo a aguas potables, obligando al empleo de procesos químicos para hacer posible que estos ríos sean fuentes confiables de este líquido y que se pueda utilizar a nivel domiciliario.

Desafortunadamente la situación actual de nuestro planeta brinda un panorama poco alentador con relación al agua potable. La limitada existencia de este preciado líquido y las agresivas acciones que comúnmente realiza el hombre contra el medio ambiente, que ha llevado paulatinamente al deterioro de la calidad de vida de algunos grupos sociales, se encuentran a la orden del día ocasionando, entre otras cosas, la proliferación de enfermedades.

En Colombia, a pesar de contar con un gran recurso hídrico, las cifras son impactantes. Por ejemplo, en el sector rural solo tienen acceso agua tratada, potable y/o desinfectada, el 67% de la población (12.704 localidades rurales de 765 municipios y 22 departamentos del país), datos tomados del inventario Sanitario Rural (ISR) adelantado entre los años 2000 y 2002, donde, además, se indicaban los “*lineamientos de política de agua potable y saneamiento básico para la zona rural de Colombia*”. De esta información se pueden extraer los siguientes aspectos generales:

- Población rural en Colombia proyectada por el ISR: 12'305.566 Hab (año 2001).
- Población cubierta por el ISR: 8'203.813 Hab.
- Cobertura abastecimiento de agua: **56,3 %**
- Cobertura con agua segura: **11,8%**
- Cobertura con sistemas de evacuación de aguas servidas y excretas: **34%.**
- Cobertura de disposición final de residuos sólidos: **2%.**

Otro hecho muy disiente, con relación a esta temática, es el de que nueve municipios grandes de Cundinamarca, cercanos a Bogotá, en el año de 2009 no contaban con agua potable por lo cual el gobernador emitió una alerta y suspendió, temporalmente, el flujo de este líquido por el acueducto de estos municipios. (Datos tomados del “*Instituto Colombiano de Estudios Superiores de INCOLDA (ICESI) departamento de comunicaciones*” [1]).

Motivados por el interés de buscar soluciones alternativas a la problemática enunciada, considerando el uso de materiales no tóxicos y abundantes en la naturaleza como lo son las arcillas, de fácil acceso para cualquier grupo social, se propuso desarrollar esta investigación con el fin de realizar las primeras acciones, a nivel de laboratorio, para en un futuro conformar un dispositivo que permita la purificación del agua, concretamente eliminando los agentes contaminantes presentes en los efluentes de las industrias lácteas, buscando con esta acción reducir la proliferación de enfermedades que se podrían generar, entre ellas el cólera y la diarrea.

[1] http://www.icesi.edu.co/agenciadeprensa/otraspublicaciones/manuel_jose_cepeda.html, abril 2012

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La industria lechera en el país presenta una gran actividad económica debido a su desarrollo en prácticamente todas las altitudes: se encuentran explotaciones lecheras desde 0 hasta más de 3.000 metros sobre el nivel del mar, en diversas zonas del país. Según el gremio ganadero, la producción de leche para el año 2009 fue de 5760 millones de litros de leche representando cerca del 1,3% del PIB nacional y un 11% del PIB agropecuario, generando gran cantidad de empleos.

Estas fábricas vierten cantidades de residuos, algunos sin tratamiento, a diferentes vertientes de agua, ocasionando altos niveles de contaminación en estas. En este trabajo de investigación se realizaron las primeras acciones, a nivel de laboratorio, para desarrollar un dispositivo basado en arcillas que sirva de tamiz molecular para ayudar a disminuir el impacto ambiental de estos efluentes. Las principales inquietudes que se abordarán durante el desarrollo de este proyecto estaban relacionadas con la determinación del material arcilloso más adecuado para esta funcionalidad, el tratamiento al que se debería someter este material para optimizar su aplicación, y cómo se podría mejorar su funcionalidad, como filtro, considerando el uso adicional de TiO_2 (semiconductor que presenta capacidad fotodegradante sobre las moléculas orgánicas).

OBJETIVOS

Objetivo general.

Conformar un dispositivo con base en un material arcilloso modificado para utilizarlo en procesos de purificación de aguas provenientes de la industria láctea.

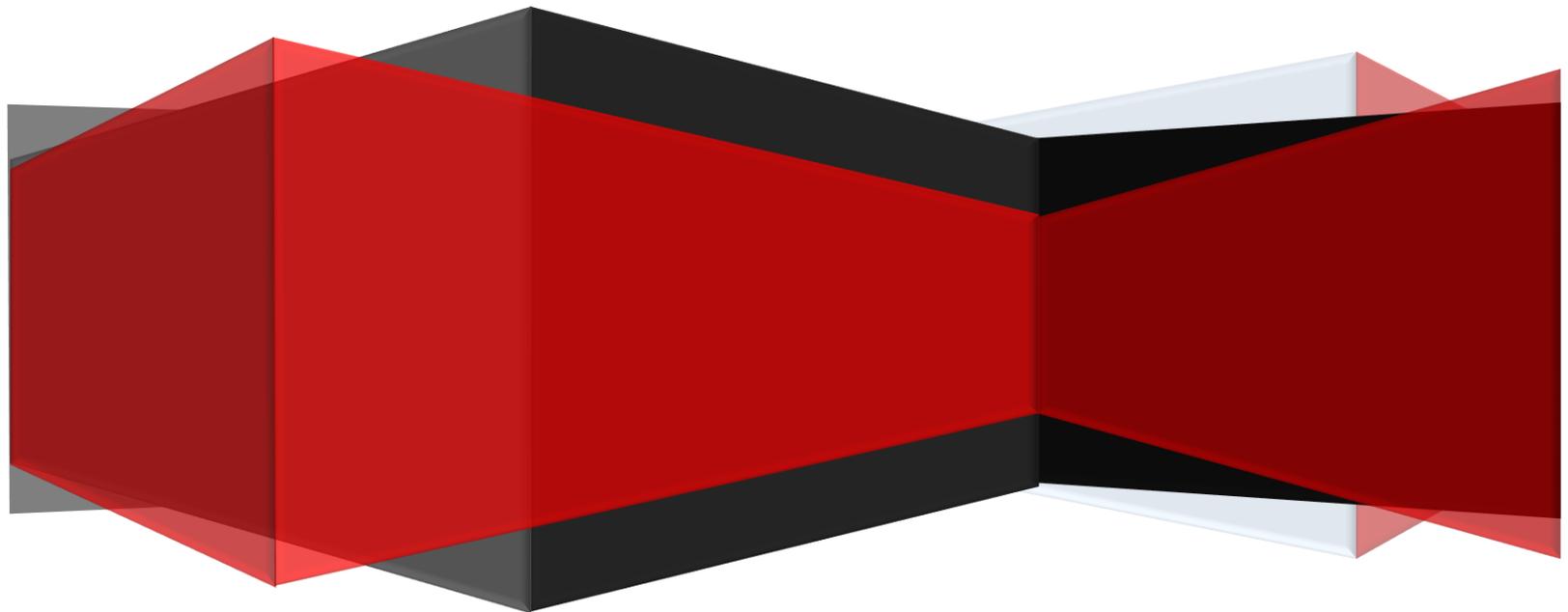
Objetivos específicos.

- Determinar las características físico- químicas de los materiales arcillosos a utilizar como potenciales medios de purificación de agua y con base en los resultados obtenidos seleccionar los de mayor interés para utilizar en este trabajo.
- Definir el efecto de los tratamientos físico- químicos realizados a la mezcla de materia prima seleccionada considerando su uso como filtro, poniendo especial atención en la porosidad de las piezas conformadas por colado.

- Determinar la capacidad del dispositivo conformado y sinterizado para purificar los efluentes provenientes de las empresas lácteas.
- Identificar el efecto de la adición del TiO_2 a la materia prima usada para conformar el dispositivo, sobre la purificación de los efluentes de las empresas lácteas.

CAPITULO 1

CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA



1.1 ASPECTOS GENERALES DE LAS ARCILLAS

La arcilla está constituida por agregados de silicatos de aluminio hidratados y procede, entre otras, de la descomposición de minerales de aluminio. Químicamente es un silicato hidratado de alúmina, cuya fórmula es: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Presenta diversas coloraciones según las impurezas que contiene, siendo blanca cuando es pura. Surge de la descomposición de rocas que contienen principalmente feldespato, proceso natural que dura decenas de miles de años.

Físicamente, la arcilla se considera un coloide, constituida por partículas extremadamente pequeñas, con superficie lisa; el diámetro de las partículas de la arcilla es inferior a 0,002 mm. En la fracción textural de la arcilla pueden haber partículas no minerales, los fitolitos.

Las propiedades físicas y fisicoquímicas de los minerales de la arcilla son de gran importancia para comprender el porqué de sus diversas aplicaciones, ya sea en la protección del medio ambiente así como compuesto que repercute favorablemente en la salud. Las arcillas tienden a atraer moléculas de agua, cambiando su tamaño de partícula efectiva, lo que origina pastas o suspensiones dependiendo de la relación arcilla/agua. Al mismo tiempo, las arcillas se convierten en agentes de transferencia o transformación como resultado de su capacidad para retener iones o moléculas orgánicas, además pueden transportar y controlar contaminantes poco solubles en agua, como es el caso de los materiales pesados [1].

Las arcillas pueden ser activas, simultáneamente, tanto desde el punto de vista químico como desde el punto de vista físico. Las propiedades de reactividad química se relacionan con su estructura interna y estequiometría (composición). A su vez, las propiedades físicas y fisicoquímicas son consecuencia del pequeño tamaño de sus partículas ($< 2\mu\text{m}$) y de su morfología predominantemente laminar que les confiere una elevada área superficial, favoreciendo las propiedades de absorción de agua, comunes en todos los minerales de grano fino. Efectivamente, las cargas superficiales externas e internas, de las partículas arcillosas, atraen iones y agua, ocasionando importantes propiedades de absorción y capacidad de intercambio catiónico [1].

En algunos casos, la posibilidad de hinchamiento de las arcillas en suspensiones acuosas, con baja relación arcilla/agua, conduce al desarrollo de propiedades reológicas y tixotrópicas de gran interés industrial, entre ellas para la industria farmacéutica. En el caso opuesto, la adición de agua a las arcillas (relación sólido/líquido alta) permite obtener materiales con propiedades mecánicas interesantes, como por ejemplo adecuada plasticidad, de gran utilidad en múltiples aplicaciones. Asimismo, para la elaboración de barreras de interés medioambiental, se requiere que propiedades como el coeficiente hidráulico, la difusividad iónica y la conductividad térmica, que adquieran relevancia.

1.1.1 Aluminio – Silicatos y su clasificación

Los aluminosilicatos son los minerales más abundantes en la corteza terrestre, en lo que se refiere a concentración, los cuales se caracterizan por la gran estabilidad química que poseen; contienen principalmente óxido de aluminio (Al_2O_3) y sílice (SiO_2). Algunos aluminosilicatos presentan una estructura más entramada, con presencia de cavidades que recuerdan a una jaula, donde se pueden acomodar moléculas de pequeño tamaño, así como también diferentes cationes. A altas temperaturas presentan estructuras más expandidas y con la máxima simetría permitida por la unión de los tetraedros de silicio. A bajas temperaturas tienden a contraerse ligeramente, reduciendo el tamaño de las cavidades intersticiales donde se sitúan los cationes [2].

Los aluminosilicatos se pueden agrupar, desde el punto de vista mineralógico, como: Feldespatos, Zeolitas, etc.

Feldespatos

Los feldespatos son un grupo de minerales aluminosilicatos que corresponden, en volumen a un 60% de la corteza terrestre y se pueden distinguir tres clases de feldespatos [3]:

- Feldespato potásico $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 6\text{SiO}_2$ (Ortoclasa)
- Feldespato sódico $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 6\text{SiO}_2$ (albita)
- Feldespato cálcico $\text{Ca} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 3\text{SiO}_2$ (anortita)

Los feldespatos se encuentran raramente en estado puro porque se formaron a partir de la consolidación del magma, tendiendo cada mineral a llevar consigo, en solución, una cantidad de otros minerales.

Los principales feldespatos, más conocidos son los mencionados anteriormente, los que se encuentran casi siempre mezclados conformando soluciones solidas o mezcla de soluciones que no tiene una composición química bien definida.

El papel fundamental de los feldespatos, en las pastas cerámicas, es el de rebajar el punto de fusión, acción de máxima importancia tanto desde el punto de vista técnico como económico, favoreciendo las reacciones fundamentales para la constitución del producto cerámico a una temperatura más baja. Los feldespatos facilitan las combinaciones sílice-alúmina para formar los compuestos que se pretende obtener, permitiendo la masa vítrea feldespática asimilar notable cantidad de sílice, alúmina y de mullita; efectivamente, entre 1300°C y 1400°C , se produce la disolución de toda la sílice y el sistema se satura de mullita en gran parte cristalizada [4]. La fase que la parte feldespática forma una masa fundida que cementa las partículas de los otros componentes.

La acción de las sustancias fundentes es en parte de naturaleza química en cuanto que la porción fundida de masa engloba a la que permanece sin fundir, a las temperatura de cocción. Efectivamente, si en el sistema hay una porción suficiente de material fundible se puede formar una masa fundida suficiente para cerrar los poros. El vidrio feldespático fluye y llena los espacios vacíos, propiciando que la porosidad disminuya hasta anularse, conduciendo a

la gresificación. Además, el feldespato disminuirá, en los productos porosos, el coeficiente de dilatación.

Zeolitas

Las zeolitas son una familia de los minerales aluminosilicatos hidratados, altamente cristalinos, que al deshidratarse desarrollan, en el cristal ideal, una estructura porosa con diámetros de poro mínimos de 3 a 10 angstroms.

A las especies minerales de la familia de zeolitas pertenecen los aluminosilicatos hidratados de Na, K y Ca (Ba, Sr y Mg) con casi 40 especies minerales. Todas las especies minerales de esta familia tienen la estructura tridimensional de armazón con cavidades voluminosas y comunicantes en las cuales se disponen grandes cationes, principalmente de Ca, Na, K, Sr, Ba y moléculas de agua. La fórmula general de estos minerales es [5]:



Todas las zeolitas son consideradas como tamices moleculares, que son materiales que pueden absorber selectivamente moléculas en base a su tamaño, pero no todos los tamices moleculares son considerados como zeolitas, ya que también el carbón activado, las arcillas activadas, la alúmina en polvo, y la sílice en gel se consideran como tamices moleculares [6].

1.1.2 Las arcillas

Las arcillas son muy comunes y significativas en mineralogía, ya que son predominantes en la mayoría de suelos y muy importantes en la retención de agua e intercambio catiónico. Estas contienen silicatos y la mayoría aluminio y agua. Los tres grupos principales de minerales arcillosos son [1]:

- El de la montmorillonita: $\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$,
- El de la illita: $\text{K}_{0-2}\text{Al}_4(\text{Si}_{8-6}\text{Al}_{0-2})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ y
- El de la caolinita: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

Las arcillas poseen un tamaño de partícula inferior a los 2 μm de diámetro esférico aparente generalmente incluso inferiores a 1 μm , dependiendo de su composición y estructura: los mayores tamaños se encuentran en minerales del grupo de la caolinita y los menores en los de las esmecitas (*montmorillonita*, *beidelitay nontronita*), figura 1.1 [1].

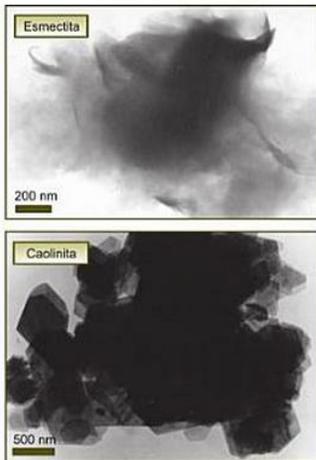


Figura 1.1. Diferencia de tamaños (MET) en los minerales de la arcilla Esmectita y Caolinita [1].

Por otro lado según su distribución en las tres direcciones del espacio, los minerales arcillosos se pueden presentar tres tipos principales de morfología (figura 1.2).

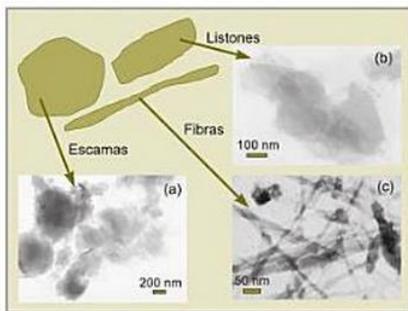


Figura 1.2. Morfología de los minerales de la arcilla (a) Escamas, (b) listones, (c) Fibras[1].

La estructura en capas, de las arcillas, está constituida por láminas de óxido de silicio (capas de tetraedros) que se alternan con láminas de óxido de aluminio (capas de octaedros). Estas pueden clasificarse como arcillas de dos capas, en donde los átomos de oxígeno son compartidos por una lámina tetraédrica y otra octaédrica adyacente, y arcillas de tres capas, en que una lámina octaédrica comparte átomos de oxígeno con láminas tetraédricas ubicadas a ambos lados de esta. Estas capas compuestas por dos o tres láminas se denominan capas unitarias. Una capa unitaria de una arcilla de dos capas tiene, típicamente, alrededor de 0,7 nanómetros (nm) de espesor, mientras que el espesor de una capa unitaria de una arcilla de tres láminas es mayor a 0,9 nm. La estructura de la arcilla caolinita, de dos capas, como se ilustra en la figura 1.3. Algunas arcillas, particularmente las montmorillonitas, pueden absorber grandes cantidades de agua entre las capas unitarias, un proceso que es acompañado por el hinchamiento o expansión de la estructura de la arcilla [7].

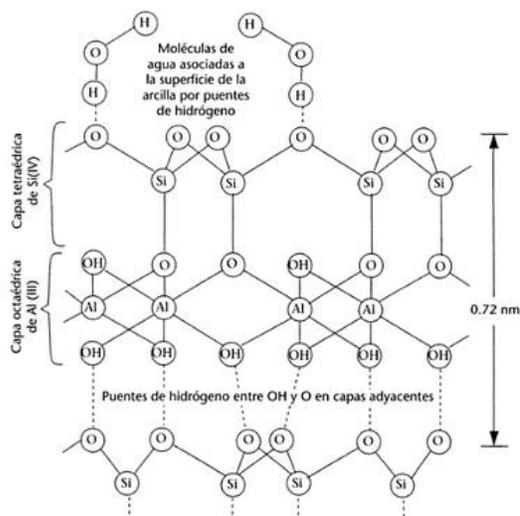


Figura 1.3. Representación de la estructura de la caolinita, una arcilla de dos capas [7].

Las arcillas pueden contener grandes cantidades de sodio, potasio, magnesio, calcio, hierro, así como de otros metales. Estos materiales fijan cationes como Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ y NH_4^+ , lo que protege a los cationes de la lixiviación por el agua [7].

Los minerales arcillosos mezclados con el agua pueden presentar una adecuada plasticidad, lo que facilita su moldeado y la capacidad de conservar la forma obtenida después del secado. Por otro lado las impurezas minerales, como el cuarzo, carbonatos y feldespatos, carecen de plasticidad por lo que su presencia en la arcilla disminuye la plasticidad de la misma.

Las propiedades químicas, físicas y aún las biológicas dependen de la fracción de arcilla que posee la materia prima. Así por ejemplo las arenas y el limo poseen muy poca actividad superficial y contribuyen escasamente al balance de las propiedades del suelo. Esta actividad reducida se debe no solo al tamaño de las partículas sino a su constitución química y estructural: a menor tamaño, mayor es la superficie específica de la partícula y más activa la misma. La arcilla es más activa que la arena y el limo, éste último, a pesar de su actividad reducida, tiene mayor actividad que la arena [8].

La identificación de los elementos que componen cada una de las fracciones arcillosas está ligada al tamaño de sus partículas. Mientras en las arenas los métodos de identificación son relativamente simples, en las arcillas son muy complejos. En las primeras, la lupa y el microscopio petrográfico son los métodos de identificación más frecuentes, y para las arcillas se debe recurrir a la difracción de rayos x, microscopía electrónica, análisis térmico, entre otros, aplicables sólo después de haber preparado la muestra convenientemente para cada análisis [9].

1.1.3 Uso de los aluminosilicatos.

En los aluminosilicatos se ha descubierto diversas propiedades de intercambio iónico que han permitido utilizar estos materiales, tanto naturales como artificiales, en la purificación del agua; actualmente se fabrican grandes cantidades de ellos con este fin [10].

Concretamente la zeolita posee millones de cavidades y conductos, espacios que son de un tamaño específico y no permiten la entrada de cualquier radical, ni la formación de cualquier producto. A esta característica se le llama selectividad y es una de las razones por las que estos materiales son usados como catalizadores. Las zeolitas naturales son excelentes purificadores de gases, en particular de aire, considerándose una buena opción para el control de la contaminación [11].

Existen diversas aplicaciones de los aluminosilicatos entre ellas ladrillos refractarios de arcilla refractaria, refractarios de alta alumina, desodorantes, agricultura, como acondicionador y fertilizante de suelos (bactericidas, fertilizantes), transformación de petróleo a gasolina "cracking" (gracias a las propiedades catalítica), fabricación de detergentes no contaminantes (sustituyen los fosfatos de los detergentes por zeolitas), secado de gases y líquidos orgánicos (gracias a la propiedad de adsorción) [12].

1.2 RECOLECCIÓN Y LIMPIEZA DE LA MATERIA PRIMA.

El muestreo de la materia prima se realizó siguiendo los pasos que se enunciarán a continuación.

En el campo:

1. Se analizó el área de estudio teniendo en cuenta las posibles fuentes de contaminación ubicadas en el entorno (industrias, poblaciones, etc.).
2. Se tuvo cuidado con que el día de la recolección de las muestras arcillosas se presentara un clima apto (seco) tal que no se hubieran manifestado precipitaciones recientes lo que garantizo que la muestra no estaba saturada de agua.
3. Elección del sitio de muestreo: Para ello se eligieron diferentes zonas de muestreo teniendo en cuenta los anteriores puntos, fijándose en que las vetas arcillosas de la montaña no fueran muy superficiales, lo que permitió tomar suficiente materia para el análisis.
4. Ubicadas las zonas, se tomó como unidad muestral un bloque de arcilla de 20 cm de ancho, con una profundidad de 15 cm, evitando incluir material orgánico, por ejemplo raíces.
5. Toma de muestra: En el punto elegido se limpió la superficie, se retiró el pasto, raíces y material orgánico de la materia prima recolectada, la cual se almaceno en bolsas plásticas, cuidadosamente rotuladas indicando fecha de extracción, lugar, color y número.

6. Se realizó la marcación del sitio de toma de muestra y se hizo un registro de la disposición de los sitios de muestreo utilizando para ello un mapa que permitió, posteriormente, la ubicación de los sitios ya señalados.

1.3 ADECUACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

La materia prima paso por algunos pasos de adecuación para ser estudiada y analizada, estos pasos fueron realizados en el laboratorio:

- **Secado:** Las muestras arcillosas contenían gran cantidad de agua y por ello se realizó el proceso de secado en dos etapas, (a) eliminación de agua a temperatura ambiente propiciando que el aire arrastrara las moléculas de agua libres situadas en la superficie de la pieza. Este arrastre ocasionó un movimiento ascendente, o flujo de agua libre, hacia la superficie para llenar el espacio vacío dejado por las moléculas de agua que pasaron a la atmósfera. (b) En la segunda etapa, la muestra se colocó en el horno a una temperatura de 100°C propiciando la eliminación de gran cantidad de agua depositada en los capilares de la estructura.
- **Molienda:** Una vez secada la materia prima se realizó la primera etapa de molienda en la que se disminuyó el tamaño de las partículas, acción que se realizó utilizando un mortero. Ya que las partículas estaban muy aglomeradas formando “bloques” grandes del material, con la molienda en el mortero se disminuyó su tamaño notablemente, haciéndolas aptas para continuar con la segunda etapa. En esta, la molienda se realizó utilizando un molino a bolas que transformo muestras de polvo de 5 mm de diámetro en partículas de aproximadamente 0,65µm, utilizando como agente de molienda bolas de zirconio. En la figura 1.4 se muestra la representación del molino utilizado, este posee un cilindro que gira a una velocidad y la molienda se produce por el efecto de retención de las bolas que caen desde una cierta altura, debido al giro, impactando una con otra pulverizando así el material.

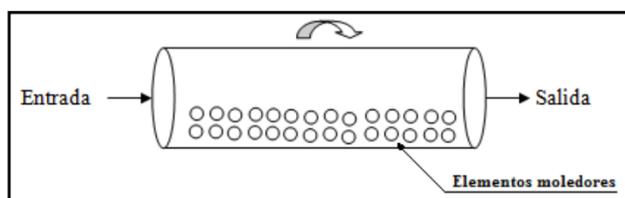


Figura 1.4. Molino a bolas utilizado para moler la materia prima

- **Tamizado:** Después de obtener el material en polvo se requiere garantizar tamaños micrométricos de las partículas para poder conformar la pieza que se requiere para poder llevar a cabo este trabajo, así que el polvo se pasó por un tamiz número 100,

con el fin de obtener partículas de 150 μm , completando así la correcta adecuación del material arcilloso.

1.4 CARACTERIZACIÓN FÍSICA DE LA MATERIA PRIMA

1.4.1 Ensayos de Atterberg.

Los suelos poseen algo de cohesión, según su naturaleza y cantidad de agua y pueden presentar propiedades que lo incluyan en el estado sólido, semi-sólido, plástico o semi-líquido; el contenido de agua o humedad límite al que se produce el cambio de estado varía de un suelo a otro. El método usado para medir estos límites se conoce como límites de Atterberg y permiten obtener el rango de humedad dentro del cual el suelo se mantiene en estado plástico. Con ellos, es posible clasificar el suelo definiéndolos de la siguiente manera [13]:

- Límite líquido (LL): es el contenido de agua de una pasta amasada, por encima del cual, la pasta pasa del estado plástico al estado líquido, expresado en porcentaje.
- Límite plástico (LP): es el contenido de agua, de una pasta amasada por debajo del cual pasa del estado plástico al estado semi-sólido, expresado en porcentaje
- Límite de contracción (LC): Humedad máxima de un suelo para la cual una reducción de la humedad no causa una variación del volumen del suelo, expresado en porcentaje [13].

Determinación del límite líquido

Se define como el contenido de humedad de una masa de suelo con la cual al colocar la arcilla en un recipiente en forma de vasija, llamado aparato de Casagrande, y practicarle a la masa una ranura de separación con un ranurador, al dejar caer la vasija desde una altura de 1 cm la ranura se cierra después de 25 golpes de la vasija contra la base [14].

Procedimiento

Se prepara una muestra de arcilla de aproximadamente 100 gr, en una superficie plana, llevándola a estado plástico con la adición de agua, tal que la mezcla quede en un estado homogéneo.

Con la espátula se pone una porción de pasta dentro de la vasija o taza del aparato de Casagrande, manteniendo la taza por encima del sitio donde ella toca la base (ver figura 1.5), teniendo cuidado de que no haya ninguna burbuja atrapada en la masa. Posteriormente se realiza un corte definido de 2 mm, con el ranurador, para dividir o separar la muestra en la taza; la línea de la ranura debe pasar por el centro de la taza (ver figura 1.6).

A continuación se gira la manija del aparato, con un ritmo aproximadamente de 2 vueltas por segundo, hasta que los dos bordes del suelo dividido se toquen en una distancia de

12,7 cm (ver figura 1.7). Se agrega agua o pasta seca, lo que se requiera, hasta conseguir que el efecto descrito anteriormente se dé a los 25 golpes.

Cuando lo anterior suceda, se extrae de la muestra una cierta cantidad, se pesa, se seca en el horno a temperatura constante y se vuelve a pesar una vez seca. Con esos datos se calculó el límite líquido, empleando la siguiente relación [14]:

$$L.L = \frac{P_h - P_s}{P_s} \times 100 = \frac{P_w}{P_s} \times 100 \quad (\text{Ec. 1.1})$$

donde:

L.L = % de Limite liquido.

P_h = Peso de la muestra húmeda en gramos.

P_s = Peso de la muestra seca en gramos.

P_w = Contenido de agua en la muestra en gramos.

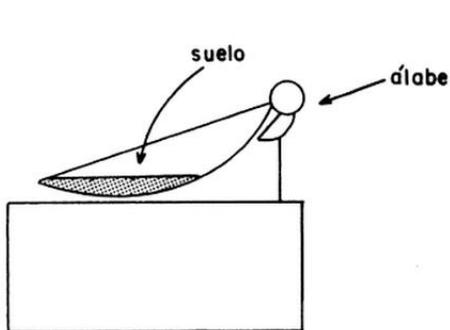


Figura 1.5. Porción de pasta en el aparato casagrande

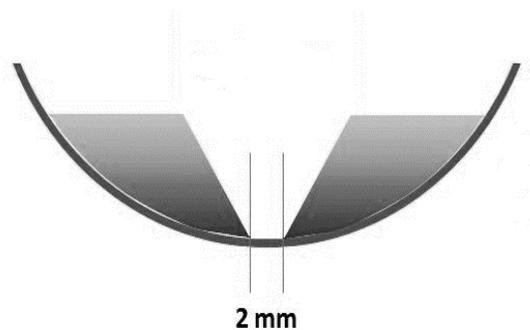


Figura 1.6. Ranura realizada en la muestra

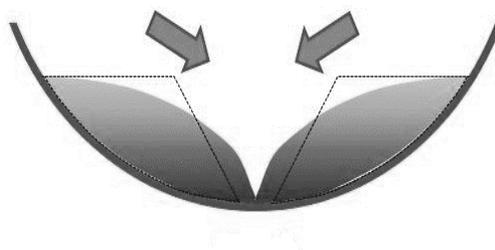


Figura 1.7. Unión de los bordes del suelo al final del ensayo

Determinación del límite plástico

El límite plástico es el contenido de humedad del suelo para el cual este se fractura cuando se amasa una pequeña porción del mismo entre la palma de la mano y una superficie lisa.

Procedimiento

Usando el material que ha sobrado de la prueba de límite líquido se forma una pequeña bola que es moldeada con las manos, aplicando suficiente presión, para formar al final de la acción filamentos (ver figura 1.8).

Cuando el diámetro del filamento es de aproximadamente 3 mm, sin romperse, la muestra debe moldearse de nuevo hasta que los bastones se fisuren, y se rompan, al alcanzar 3mm de diámetro.

Cuando suceda lo anterior, se toman todos los pedacitos que conformaban el bastón, se pesan, se secan en el horno y son pesados nuevamente, ya secos, para determinar el valor de la humedad correspondiente al límite plástico, así [15]:

$$L.P = \frac{P_h - P_s}{P_s} \times 100 = \frac{P_w}{P_s} \times 100 \quad (Ec. 1.2)$$

donde:

L.P = % Humedad correspondiente al límite plástico.

P_h = Peso de los trocitos de filamentos húmedos en gramos.

P_s = Peso de los trocitos de filamentos secos en gramos.

P_w = Peso del agua contenida en los filamentos pesados en gramos.



Figura 1.8. Moldeado de filamentos de arcilla para determinar el límite plástico.

Índice de plasticidad

Se denomina índice de plasticidad a la diferencia numérica entre los límites líquido y plástico, e indica el intervalo de humedad del material para el cual éste presenta un comportamiento plástico [16]:

$$I.P = (L.L - L.P)(\%) \quad (Ec. 1.3)$$

Determinación del límite de contracción

El límite de contracción es un parámetro que permite determinar el porcentaje de humedad del suelo, tal que después de secar el suelo en un horno no se reduce su volumen.

El material es saturado de agua con un contenido de humedad cercano o superior al límite líquido, se deja secar propiciando una reducción en el valor de humedad, tal que esta pérdida de humedad estaría acompañada por una disminución en el volumen global de la muestra. A partir de un cierto valor en el contenido de humedad, no se producen cambios apreciables de volumen por pérdida de agua en los poros; es a este valor límite, en el contenido de humedad, al que se denomina límite de contracción.

Procedimiento

Se pesa el molde y se obtiene su capacidad volumétrica (V_h); para esto el recipiente se llena con mercurio, se enrasa, se pesa y se determina el volumen que ocupa el mercurio teniendo en cuenta que su densidad tiene un valor de $\gamma_{Hg} = 13,55 \text{ gr/cm}^3$, volumen que corresponde a la capacidad volumétrica del recipiente.

Paralelamente se toma la muestra homogenizada y se mezcla con suficiente cantidad de agua destilada, recordando que la humedad debe ser levemente superior a la del límite plástico. Se recubre el interior del molde con una capa de vaselina, para evitar la adherencia del material en el molde, y se coloca allí una porción de la muestra húmeda, golpeando posteriormente el molde contra una superficie firme para hacer que el aire atrapado en la muestra salga. Se enrasa el molde con una regla y se limpian los excesos del material.

Luego el molde es pesado con el material húmedo compactado y se deja secar a temperatura ambiente hasta que la pastilla se despegue del molde, o cambie su color a un tono más claro (P_h), y se pesa la muestra con el molde. Después, la muestra se coloca en el horno hasta que su volumen no varíe y se pesa el molde con el suelo seco (P_s).

Para obtener el volumen de la pastilla del material seco, se enrasa el recipiente lleno de mercurio (figura 1.9) y se deposita en él la pastilla del material seco, sumergiéndola hasta el fondo del recipiente. Al hacer esto, se desplaza un volumen dado de mercurio (figura 1.10) el cual se pesa y con este dato se calcula el volumen desplazado que será igual al volumen de la pastilla del material seco (V_s).

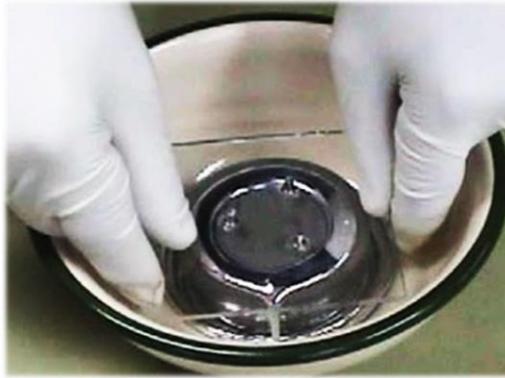


Figura 1.9. Enrasamiento del mercurio durante el procedimiento de determinación del límite de contracción

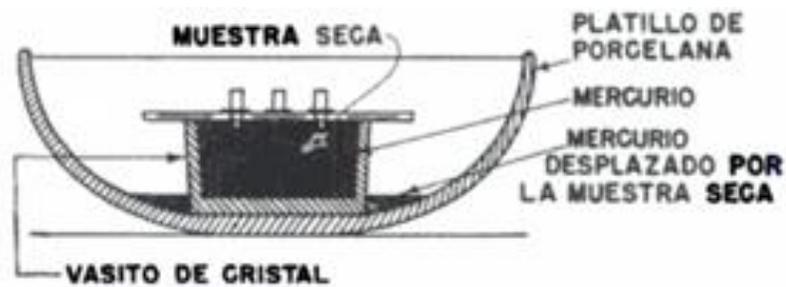


Figura 1.10. Volumen de mercurio desplazado al depositar la pastilla de material seco dentro del recipiente

El límite de contracción se calcula utilizando la siguiente relación así:

$$L.C = \frac{P_h - P_s - (V_h - V_s)D_w}{P_s} \times 100 = w - \frac{(V_h - V_s)D_w}{P_s} \times 100 \quad (Ec. 1.4)$$

En la tabla 1.1 se indican los valores correspondientes a los diferentes límites evaluados para las cuatro muestras de arcillas estudiadas.

Tabla 1.1. Límites Atterberg correspondientes a cada una de las muestras estudiadas.

	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4
				
Ubicación	Villa Rica	Puerto tejada	Villa rica	Villa rica
Índice de plasticidad	42,9%	10,52 %	21,07 %	30,90 %
Límite de contracción	38,95%	23,80%	14,19%	20,25%
Límite líquido	73,9	27,10	38,50	46,90
Tipo de suelo	Arcilla de alta compresibilidad	Arcilla inorgánica de baja compresibilidad	Arcilla inorgánica de baja compresibilidad	Arcilla inorgánica de baja compresibilidad

La plasticidad es la característica física más significativa de las arcillas ya que es la capacidad de deformarse sin agrietarse o fisurarse ante un esfuerzo mecánico, conservando la deformación al retirarse la carga. Esta propiedad es de interés para este trabajo, pero en un valor intermedio, ya que si la muestra posee alta plasticidad esta se moldea con facilidad pero dada su gran adherencia, ésta impide el desmolde correcto; por otra parte, las arcillas que poseen baja plasticidad son quebradizas y arenosas.

En la tabla 1.1 se puede ver que las muestras 1 y 4 presentan mayor índice de plasticidad, aunque la muestra 1 posee un porcentaje más adecuado que las demás para trabajarla ya que ella presenta un valor medio de plasticidad lo que le da unas mejores características para su conformación.

Cuando se mezcla la arcilla en polvo con el agua, ésta hace que las partículas se hinchen y, por lo tanto, la arcilla en su totalidad se puede expandir. Pero dado el contacto continuo que pueda ella tener con el aire, la arcilla pierde agua y se seca, reduciéndose su volumen. A este proceso se conoce como contracción. Por lo tanto, entre más agua tenga una arcilla, más se

puede contraer y generar más fácilmente fisuras en su estructura. En otras palabras, las arcillas y pastas muy plásticas se encogen más que las muy magras, cambiando su volumen significativamente favoreciéndose la formación de grietas [17].

En la tabla 1.1 se puede ver que las muestras 1 y 2 son las que poseen mayor porcentaje de contracción, 38,95 y 23,80% respectivamente, los cuales están por debajo del 50% y se espera que no se produzcan grandes cambios de volumen, disminuyéndose la probabilidad de formación de fisuras al moldear piezas usando estas materias primas.

1.4.2 Gravedad Específica

La gravedad específica de un suelo, sin ninguna clasificación se toma como el valor promedio para los granos del suelo. El valor de gravedad es necesario para calcular la relación de vacíos de un suelo, utilizando para ello el análisis con hidrómetro; este parámetro es útil para predecir el peso unitario del suelo. La gravedad específica de cualquier sustancia se define como el peso unitario de la misma dividido por el peso unitario del agua destilada a 4°C. La gravedad específica del material puede, también, calcularse utilizando cualquier relación del peso de la sustancia al peso del agua, siempre y cuando se consideren volúmenes iguales de material y sustancia.

Para la caracterización de las muestras de interés para este proyecto se realizaron pruebas de gravedad específica en el laboratorio de geotecnia de la Facultad de Ingeniería Civil. Los datos obtenidos se indican en la tabla 1.2.

Tabla 1.2. Valores de gravedad específica para las muestras 1 y 4 que fueron seleccionadas como de interés para este trabajo.

Muestra	Gravedad específica
Muestra 1	2,75
Muestra 4	2,62

1.5 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA Y ESTRUCTURAL DE LA MATERIA PRIMA

Para conocer más sobre las características de las muestras arcillosas de interés para este proyecto, se utilizaron técnicas que permitieron conocer sobre su composición, fases cristalinas y grupos funcionales presentes.

1.5.1 Fluorescencia de rayos x

En esta técnica la muestra se irradia con un haz de rayos x, excitando los elementos de la muestra como consecuencia de la absorción del haz primario, ocasionando la emisión de los rayos X característicos de los elementos presentes en la muestra.

El fundamento de la Fluorescencia de rayos-X radica en la existencia de un sistema atómico con distintos niveles de energía y las posibles transiciones electrónicas entre ellos, este fenómeno puede describirse en dos etapas [18]

- **Excitación:** Si se considera un sistema en su estado fundamental, es decir de menor energía, al aplicarle o suministrarle una energía de una magnitud suficiente, ésta puede ser absorbida por el sistema, ocasionando la transición de electrones a un estado de mayor energía o estado excitado, propiciando la salida de electrones del átomo. A la excitación producida por los rayos X, que provienen del tubo de rayos-X, se le llama radiación primaria o fotones de rayos-X primarios.
- **Emisión:** ya que los estados excitados son inestables, el átomo tiende a volver a su estado fundamental, por lo cual se producen saltos de electrones desde los niveles más externos hacia los niveles más internos, para ocupar los huecos producidos inicialmente. Este proceso produce la radiación de energía, en forma de radiación de rayos-X secundaria llamada fluorescencia de rayos-X, característica de los elementos presentes en la muestra.

Esta es una herramienta eficaz para conocer la composición química de una muestra, aunque no permite determinar la presencia de elementos ligeros como H, C, Li, Be, B, N, O. Las muestras a analizar pueden ser solidas o liquidas y una ventaja particular de dicho método es que no se tiene que destruir la muestra.

En la tabla 1.3 se indican los resultados del análisis cuantitativo de fluorescencia de rayos x realizado a las cuatro muestras iniciales, utilizando para ello un Espectrómetro de fluorescencia de rayos x marca Phillips modelo MagiX Pro (Universidad Nacional de Colombia – sede Bogotá).

Tabla 1.3. Resultados obtenidos con Fluorescencia de rayos X (XRF) de las muestras de interés, composición dada como óxidos.

Elemento	XRF-M1	XRF-M2	XRF-M3	XRF-M4
Y/o compuesto	La Sultana	La Sultana	La Sultana	La Sultana
SiO ₂	48,51%	65,98%	58,89%	52,98%
Al ₂ O ₃	20,89%	15,28%	17,75%	18,25%
Fe ₂ O ₃	10,19%	5,59%	8,91%	9,10%
MgO	3,71%	1,82%	2,68%	3,01%
CaO	1,88%	2,26%	0,98%	2,62%
K ₂ O	1,82%	1,52%	1,30%	1,52%
TiO ₂	1,17%	0,75%	0,85%	1,02%
Na ₂ O	0,87%	1,70%	0,88%	1,27%
P ₂ O ₅	0,15%	0,10%	0,09%	0,13%
MnO	0,11%	0,08%	0,12%	0,13%
Ba	292 ppm	339 ppm	259 ppm	379 ppm
Cr	200 ppm	60 ppm	110 ppm	117 ppm
Zn	154 ppm	81 ppm	125 ppm	127 ppm
S	141 ppm	101 ppm	80 ppm	138 ppm
Zr	126 ppm	175 ppm	103 ppm	132 ppm
Cu	101 ppm	27 ppm	98 ppm	77 ppm
Ni	75 ppm	21 ppm	60 ppm	66 ppm
Rb	65 ppm	41 ppm	35 ppm	37 ppm
Sr	61 ppm	224 ppm	62 ppm	121 ppm
Pb	42 ppm	7 ppm	-- ppm	23 ppm

En la tabla 1.3 se puede observar que las arcillas que poseen mayor cantidad de alúmina (Al_2O_3) fueron las muestras 1 y 4, elemento que interesa ya que la alúmina, óxido de aluminio, propicia ciertas propiedades entre ellas gran resistencia a altas temperaturas, sobre $1500\text{ }^\circ\text{C}$, sin mayor alteración físico-química, así como una adecuada estabilidad química [19]

Otro compuesto importante es la sílice (SiO_2) que disminuye la plasticidad del material, lo que no era conveniente para el presente trabajo por ello las muestras 1 y 4 seguían siendo las más opcionadas para continuar como el estudio deseado, brindando una adecuada plasticidad. Estos resultados reiteran los datos de la tabla 1.1 y dan soporte al análisis que de ellos se derivó.

Teniendo en cuenta el contenido de magnesio en las muestras, el elemento que le debe conferir al material en estudio una interesante capacidad tanto de absorción como de adsorción de moléculas orgánicas, así como de degradarlas, fenómenos de gran importancia en los procesos de purificación de agua que contengan contaminantes orgánicos, como el suero en el presente trabajo. Debido a ello se decidió trabajar con una arcilla que tuviera un alto porcentaje en magnesio, como sucedió con las muestras 1 y 4 que contenían 3,71% y 3,01%, respectivamente, de este elemento como óxido. Considerando la funcionalidad de la pieza a conformar con esta materia prima, filtrado de los efluentes de la industria láctea y degradación de moléculas orgánicas, también es importante la presencia del hierro y el titanio, tal que la muestra 1 también tiene un porcentaje interesante de los mismos: 10,19% de Fe_2O_3 y 1,17% de TiO_2 .

1.5.2 Espectroscopia Infrarroja

Es una técnica analítica instrumental que permite conocer los principales grupos funcionales en la estructura molecular de un compuesto. Esta información se obtiene a partir del espectro de absorción de dicho compuesto al someterlo a la acción de la radiación infrarroja en un espectrofotómetro. La región del espectro IR normal queda comprendida entre 2.5μ a 15μ , medido en unidades de longitud de onda, que corresponde a 4000 cm^{-1} y 666 cm^{-1} respectivamente, si se expresa en número de onda.

Esta espectroscopia se fundamenta en la absorción de radiación IR por parte de las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea la requerida para propiciar 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 (se aprovecha el fenómeno de resonancia que propicia la radiación incidente) [20].

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión propician cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos mientras que las vibraciones de flexión son originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces. En la figura 1.11 se representan diferentes tipos de vibraciones moleculares [21].

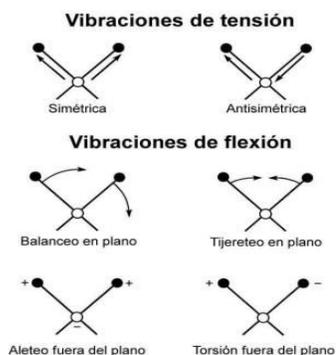


Figura 1.11. Vibraciones de tensión y flexión que presentan las moléculas [21]

En principio, cada molécula presenta un espectro IR característico (huella dactilar) debido a que todas las moléculas tienen algunas vibraciones que, al activarse, provocan la absorción a una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo. Por tanto, analizando a que longitudes de onda (o números de onda) absorbe una sustancia, en la zona del infrarrojo, se puede obtener información acerca de las moléculas que componen dicha sustancia.

Características de un espectro

El espectro de infrarrojo de un compuesto es una representación gráfica de los valores de longitud de onda (μm) o número de onda (cm^{-1}) ante los valores de % de transmitancia (% T). La absorción de radiación IR, por un compuesto a una longitud de onda dada, origina un descenso en el %T lo que se pone de manifiesto en el espectro en forma de un pico o banda de absorción tal como se ve en la figura 1.12, donde se muestran los espectros infrarrojos para las muestras de arcilla analizadas. Estos espectros FTIR se tomaron utilizando el espectrómetro Thermo Nicolet IR 200.

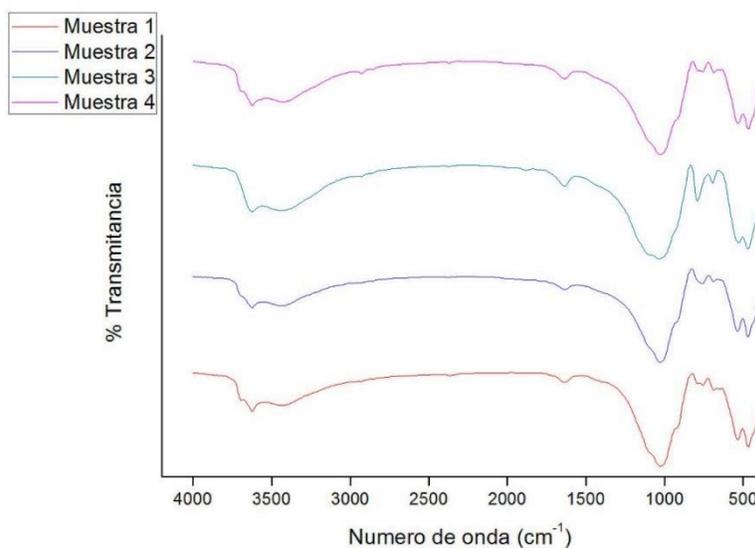


Figura 1.12. Superposición de infrarrojos muestras puerto tejada y villa rica secas

Las bandas más importantes a determinar en las muestras a analizar son las asociadas al cuarzo y a la alúmina, identificadas con los siguientes números de onda. Para el cuarzo las más destacadas son: $1150-1110\text{ cm}^{-1}$, $797-777\text{ cm}^{-1}$ y $700-686\text{ cm}^{-1}$ (enlaces Si-O), y para la alúmina $542-535\text{ cm}^{-1}$ (Si-O-Al), $918-909\text{ cm}^{-1}$ ($2\text{Al}_3\text{-OH}$) y $3670-3656\text{ cm}^{-1}$ (Al-O-H).

Para establecer de manera más precisa estas bandas, se utilizó el método de deconvolución del espectro infrarrojo, tomando ciertos segmentos de número de onda donde se encuentran las bandas características que se desean ubicar, tal como se muestran en las siguientes figuras. Se utilizaron los programas Origin y Fityk para realizar el tratamiento de datos y la deconvolución de los espectros.

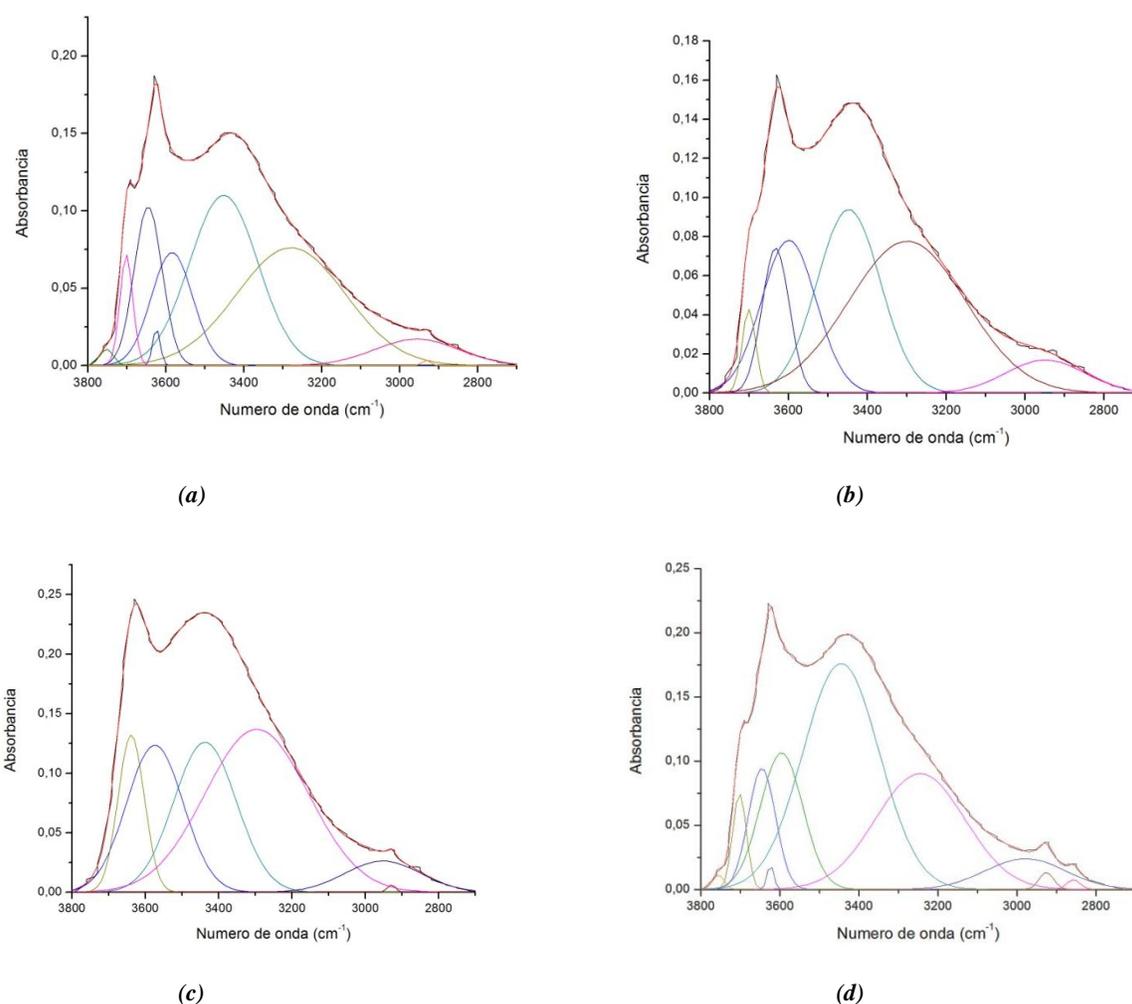


Figura 1.13. Deconvolución de los espectros IR, en el rango entre $3800 - 2700\text{ cm}^{-1}$, correspondientes a las muestras (a) Muestra 1, (b) Muestra 2, (c) Muestra y (d) Muestra 4.

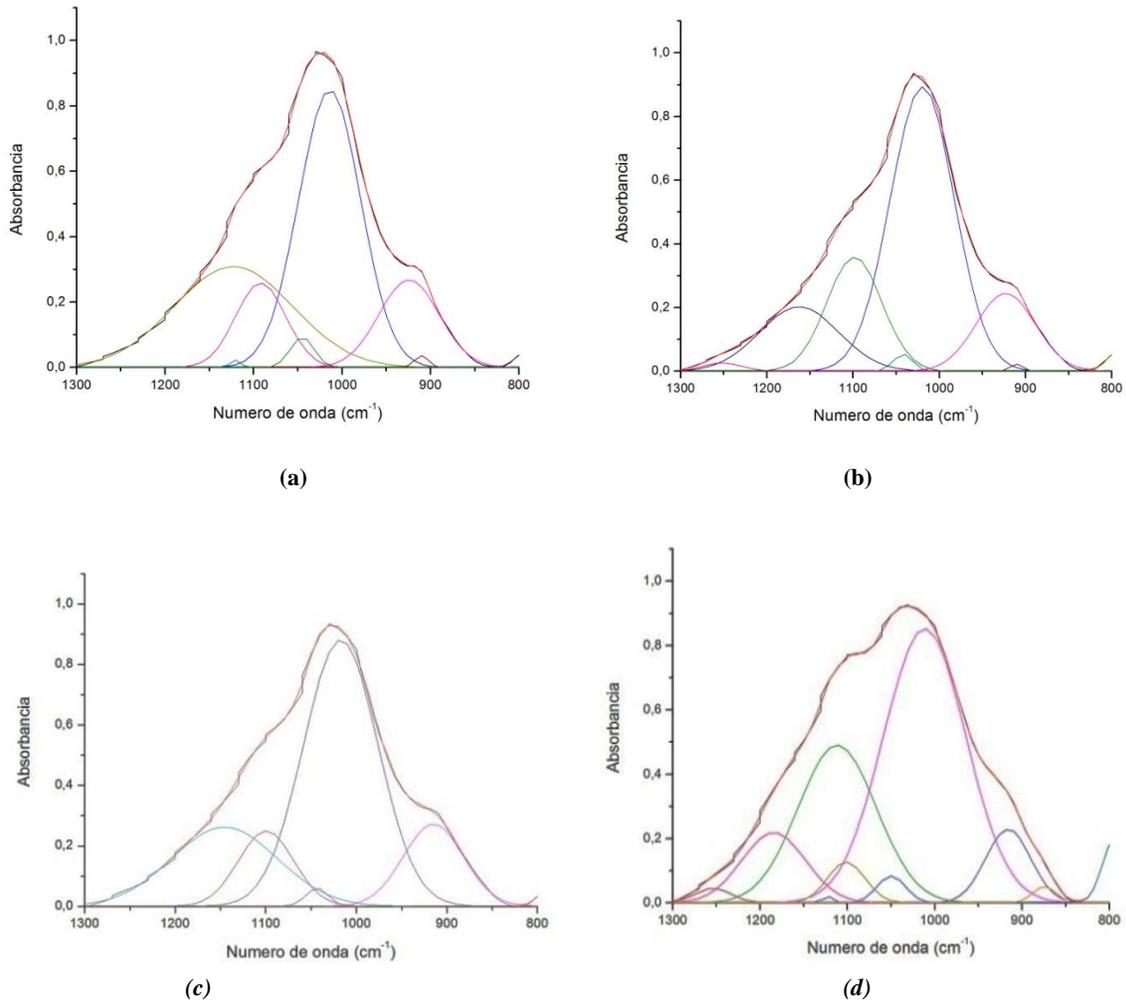
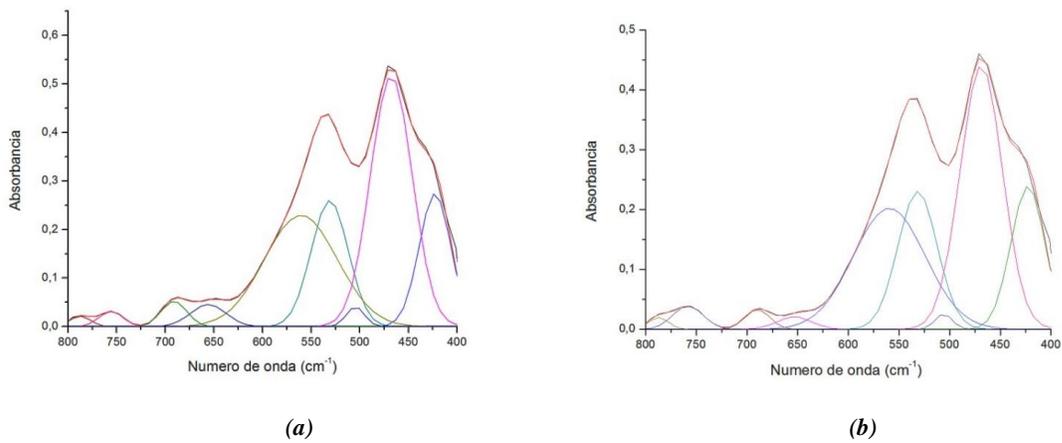


Figura 1.14. Deconvolución de los espectros IR, en el rango entre 1300-800 cm^{-1} , correspondiente a las muestras (a) Muestra 1, (b) Muestra 2, (c) Muestra 3 y (d) Muestra 4.



Continúa figura 1.15

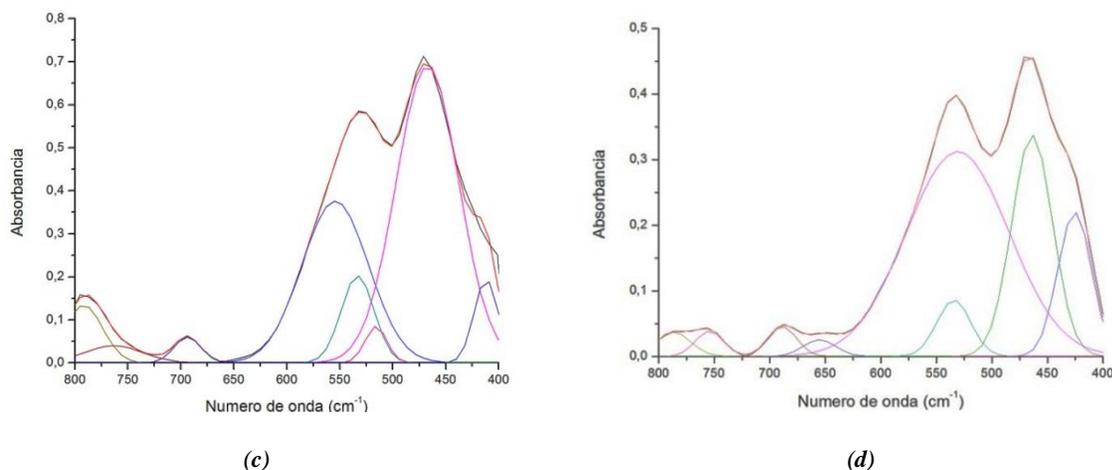


Figura 1.15. Deconvolución de los espectros IR, en el rango de entre 800- 400 cm^{-1} , correspondientes a las muestras (a) Muestra 1, (b) Muestra 2, (c) Muestra 3 y (d) Muestra 4.

Teniendo en cuenta la ubicación de las diferentes gaussianas, bandas fundamentales, que dan como resultado la envolvente arrojada por el espectro infrarrojo, banda experimental, se realizó el análisis de cada una obteniendo como resultado el número de onda (ubicación de la banda) y el área integrada, (A_b/A_T siendo A_b el área de la banda fundamental correspondiente y A_T el área total bajo la banda experimental) pudiendo así realizar la asignación a grupos funcionales tomando diferentes referentes teóricos (referencias), obteniéndose lo que indica la tabla 1.4.

Tabla 1.4. Asignación de los grupos funcionales a las bandas de los espectros IR correspondientes a muestras de Puerto Tejada y Villa Rica.

Numero de onda (cm^{-1})					
Teórico	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4	asignaciones
3670-56	3650	-	3680	3650	Al-O-H tracción
Área integrada	0.12	-	0.10	0.08	
3645	3620	3630	3640	3620	O-H tracción Hidroxilo cristalino
Área integrada	0.0075	0.088	0.10	0.0039	
3440-20	3450	3450	3440	3450	H-O-H tracción

Área integrada	0.31	0.26	0.23	0.42	Agua absorbida
2958-20	2960	2950	2950	2980	C-H Tracción
Área integrada	0.06	0.058	0.057	0.06	
1150-10	1120	1160	1110	1150	Si-O Cuarzo
Área integrada	0.30	0.14	0.26	0.22	
1079	1090	1100	-	1100	Si-O Cadenas largas
Área integrada	0.11	0.18	-	0.11	
1035-30	1050	1040	1050	1040	Si-O Estiramiento, minerales de arcilla
Área integrada	0.018	0.0093	0.016	0.011	
1019-05	1010	1020	1010	1020	Si-O tracción
Área integrada	0.43	0.52	0.48	0.52	
918-09	926	910	918	918	Deformación vinculada a $2Al_3-OH$
Área integrada	0.13	0.0026	0.07	0.13	
797-77	787	787	795	787	Si-O Cuarzo
Área integrada	0.0066	0.0066	0.041	0.017	
700-686	694	687	694	687	Si-O Cuarzo
Área integrada	0.022	0.015	0.018	0.02	
673-35	656	656	-	656	Si-O-Si Flexión
Área integrada	0.026	0.013	-	0.013	
542-35	532	532	532	532	Si-O-Al Tracción
Área integrada	0.16	0.17	0.075	0.53	
475-68	471	471	471	463	Si-O-Si Flexión
Área integrada	0.35	0.35	0.54	0.23	

En la tabla 1.4 se indican las bandas más importantes correspondientes a las muestras de arcilla analizadas (figuras 1.13 a 1.16) y los grupos funcionales asignados. El espectro infrarrojo no permite realizar un análisis cuantitativo pero permite conocer los principales grupos funcionales presentes en la estructura molecular de las muestras de interés en el presente caso los grupos funcionales de mayor interés son que involucran Al y Si.

1.5.3 Difracción de Rayos X

El método de difracción por rayos X- DRX, es una herramienta poderosa para investigar la disposición ordenada de los átomos o moléculas que conforman la estructura de un cierto compuesto, la interacción de la radiación electromagnética con el sólido lo que produce efectos de interferencia con las estructuras comparables, en tamaño, a la longitud de onda de la radiación [22].

Cuando un haz de rayos x monocromático atraviesa un cristal, como se indica en la figura 1.16, tiene lugar cierta dispersión del haz como resultado de su interacción con los electrones de los átomos o iones del cristal. Esta dispersión se puede analizar para reconocer los diferentes planos de átomos o iones que se forman como resultado del carácter repetitivo de la estructura del cristal; cada plano de átomos puede dispersar solamente una pequeña parte del haz de rayos x. Si las capas de átomos en el cristal no tuviesen un espaciado del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos x, solo se producirían reflexiones simples y dispersión de los rayos X.

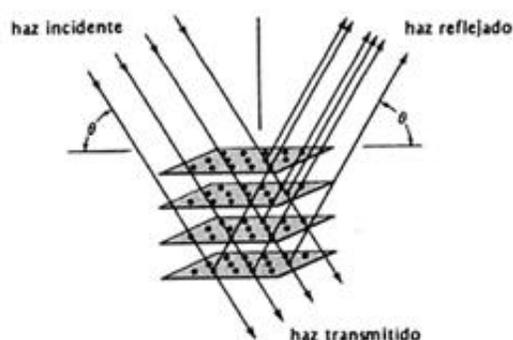


Figura 1.16. Reflexión de los rayos x en las capas reflectantes de un cristal

La interferencia constructiva se presentará siempre que las distintas ondas dispersadas estén en concordancia de fase, produciendo una combinación aditiva que daría lugar a que apareciera un haz difractado efectivo. Esta interferencia constructiva se presenta siempre que las distintas ondas dispersadas, por las sucesivas capas estén desplazadas un múltiplo entero de la longitud de onda del haz de rayos X incidente, condición que se puede expresar así:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad n = 1,2,3, \dots \quad (\text{Ec. 1.5})$$

ecuación conocida como ley de difracción de Bragg, la cual expresa que para un determinado valor de longitud de onda de los rayos x, la medida de los ángulos θ , o del factor de $\text{sen}\theta$, ha de suministrar información acerca del espaciado entre los planos sobre los que están localizados los centros de dispersión [23].

En la figura 1.17 se presentan los difractogramas de rayos X correspondientes a las diferentes muestras analizadas y en ellos se indican las diversas fases cristalinas presentes en cada una de las muestras de arcilla analizadas.

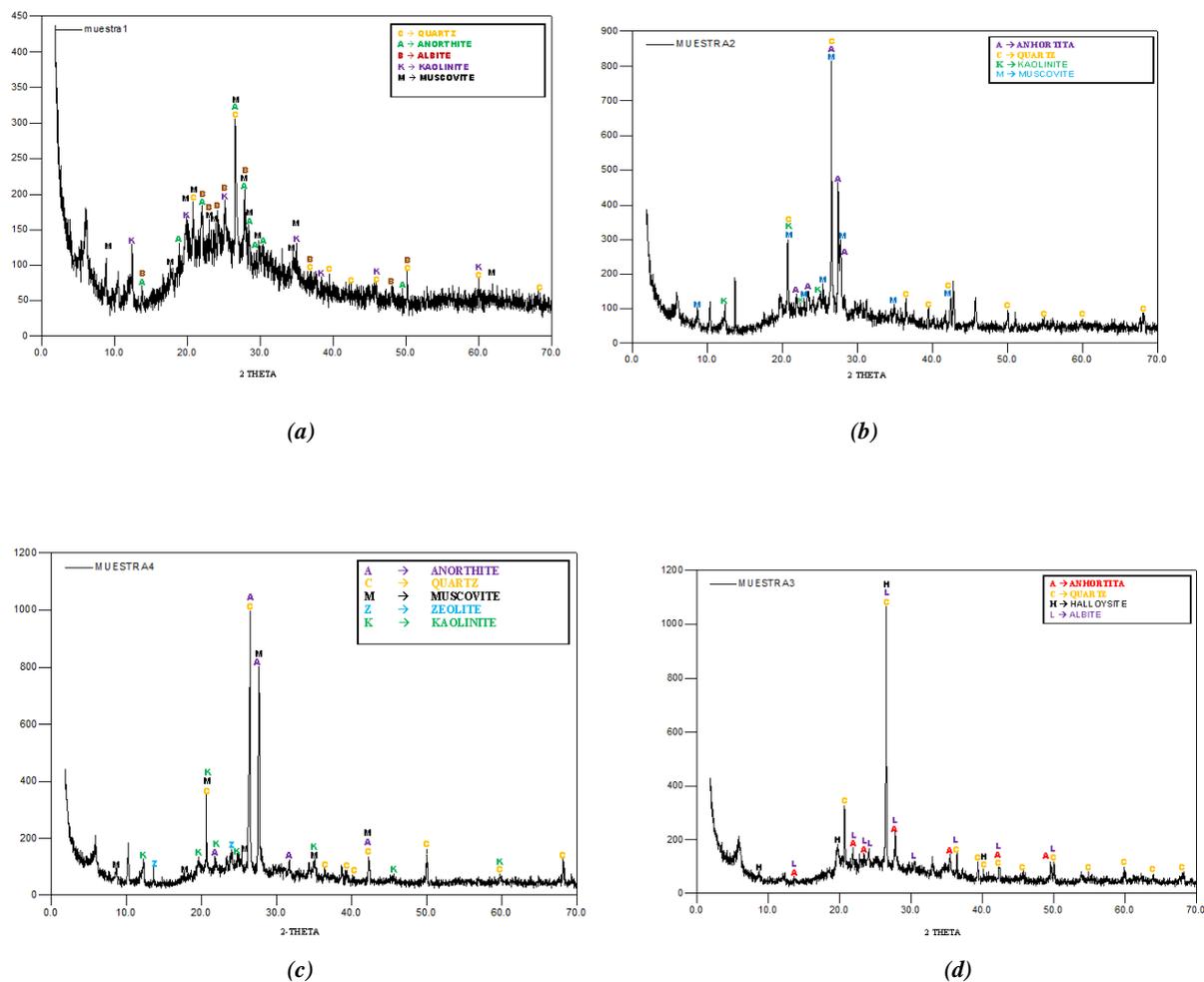


Figura 1.17. Difractogramas de rayos X correspondientes a las muestras: (a) Muestra 1, (b) Muestra 2, (c) Muestra 3 y (d) Muestra 4.

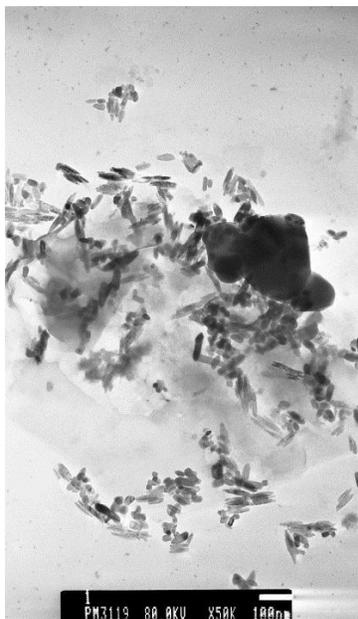
Las fases cristalinas más importantes en los difractogramas de la figura 1.17 son cuarzo (SiO_2) PDF: 5-490, anortita ($\text{CaO Al}_2\text{O}_3 2(\text{SiO}_2)$) PDF: 41-1486 y kaolinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 2(\text{SiO}_2) 2 \text{H}_2\text{O}$) PDF: 29-1488, compuestos que contienen aluminio y silicio, aluminosilicatos, compuestos importantes para el presente estudio.

1.5.4 Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)

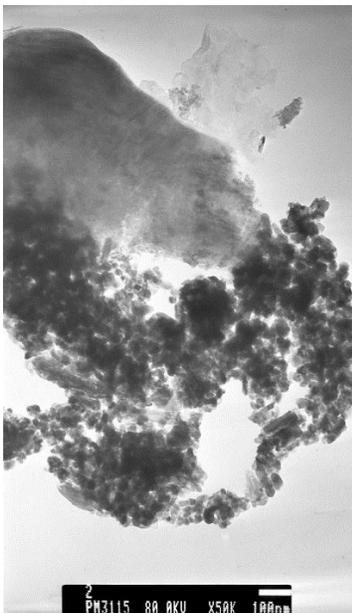
Un haz de electrones proveniente de un cañón de electrones se puede enfocar de manera precisa para que atravesase un corte ultradelgado, especialmente preparado de la muestra de interés, mediante un condensador electromagnético que cumple más o menos la misma función que el condensador del microscopio óptico, es decir dirige el haz de electrones en una línea recta para iluminar la muestra.

El microscopio electrónico contiene lentes electromagnéticas para controlar la intensidad del haz de electrones, el enfoque y los aumentos. En lugar de colocar la muestra en un portaobjeto de vidrio, como en un microscopio óptico, suele utilizarse una rejilla de cobre. El haz de electrones atraviesa primero la muestra y después las lentes electromagnéticas del objetivo, con lo cual se puede aumentar el tamaño de la imagen. Por último, los electrones son enfocados, utilizando lentes electromagnéticas proyectoras, sobre una pantalla fluorescente o una placa fotográfica- La imagen final, denominada microfotografía electrónica de transmisión, se presenta como una combinación de zonas claras y determinadas por el número de electrones absorbidos por las diversas áreas de la muestra.

En la práctica, el microscopio electrónico de transmisión puede resolver objetos separados por una distancia tan corta como 2,5 nm y suele ampliarlos de 10000 a 100000 veces. La microscopía electrónica de transmisión tiene una alta resolución y es extremadamente útil para examinar capas distintas de una muestra [24]. Para realizar este estudio se utilizó el Microscopio Electrónico de Transmisión. Marca JEOL. Modelo JEM 1200 EX.



(a)



(b)



(c)

Continúa figura 1.18



(d)

Figura 1.18. Fotografías obtenidas con MET de las muestras de interés: (a) Muestra 1, (b) Muestra 2, (c) Muestra 3 y (d) Muestra 4

En la figura 1.18 se puede ver que la orientación de las partículas es completamente aleatoria, su tamaño es sub- micrónica y la forma de las mismas varía bastante, desde esferoides y plaquetas hasta agujas y barras, características que están determinadas por la presencia de cuarzo y alúmina, principalmente [25,26]; las partículas están poco aglomeradas, salvo la muestra 2 (figura 1.18 (b)) donde es evidente.

1.6 CONCLUSIONES

- Las principales fases cristalinas encontradas en las muestras estudiadas fueron cuarzo anortita y kaolinita.
- Los principales elementos encontrados en la materia prima (arcilla) son sílice, alúmina y óxido de magnesio, que le atribuyen propiedades importantes para el conformado y utilización de los filtros.
- El tamaño de las partículas oscila entre los 50-100 nm aproximadamente, presentando una morfología que va desde esferoides y plaquetas hasta barras alargadas, siendo la muestra 2 la que presenta más aglomeración.
- Los análisis tanto mecánicos como físico- químicos expuestos en este capítulo muestran que la arcilla más apta para realizar el proyecto es la muestra 1, debido a su porcentaje de plasticidad, elementos que la conforman, disposición de las partículas y las fases cristalinas halladas en ella.

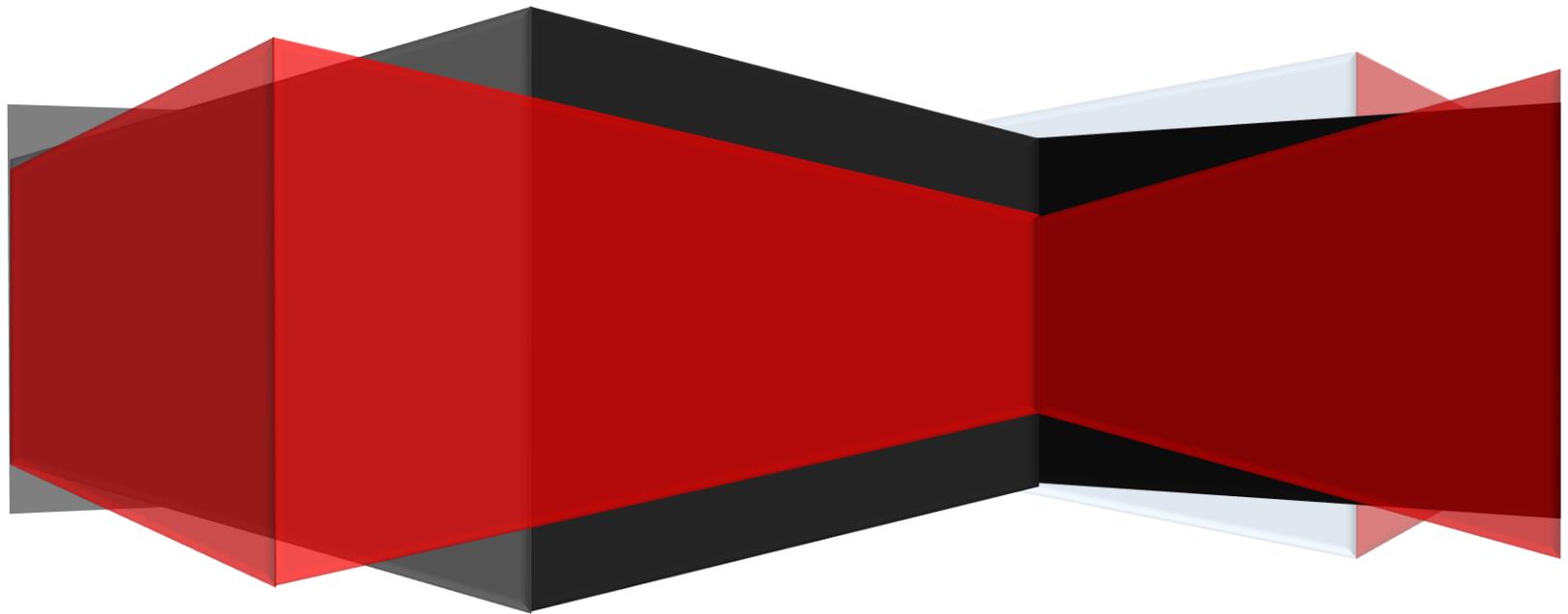
1.7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] María Isabel Carretero León, Manuel Pozo Rodríguez, Mineralogía aplicada: salud y medio ambiente, Thomson, Madrid- España, 2008. Página 149.
- [2] Silicatos y aluminosilicatos- La Guía de química, <http://quimica.laguia2000.com/quimica-inorganica/silicatos-y-aluminosilicatos#ixzz2HWokSoeU>, noviembre de 2012.
- [3] Arcillas y tierras conceptos generales, Centro de cerámica contemporánea.
- [4] Juan Morale Güeto, Tecnología de los materiales cerámicos, consejería de educación Comunidad de Madrid, España, 2005.
- [5] <http://www.quiminet.com/articulos/las-zeolitas-minerales-aluminosilicatos-8057.htm>, noviembre de 2012.
- [6] <http://www.monografias.com/trabajos/zeolitas/zeolitas.shtml>, noviembre de 2012
- [7] Stanley E. Manahan, Introducción a la química ambiental, Editorial Reverté UNAM, México D. F, 2007. Páginas 309,310.
- [8] Eduardo Besoain, Mineralogía de arcillas de suelos, IICA, costa rica, 1985. Página 27.
- [9] Eduardo Besoain, Curso de mineralogía de suelos, Instituto iberoamericano de Ciencias Agrícolas de la OEA, Turrialba- Costa Rica.
- [10] Simón Rubio Granados, Francisco Granados Correa y Jaime Jiménez Becerril, Retención de fenol en solución acuosa sobre carbón activado y zeolita x, Departamento de Química, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, México D.F. Vol 16 No 1 (2000)
- [11] Nuffield Foundation, Intercambio iónico, Reverté, Barcelona, 1974. Página 89.
- [12] <http://www.zeocol.com/categoria-destacados-4.html>, noviembre de 2012
- [13] Yeynnay Calderón, Shirley Jones, Limite de Atterberg & Informes de Geotecnia, noviembre de 2012.
- [14] Carlos Crespo Villalaz, Mecánica de Suelos y Cimentaciones 5a Ed, Limusa, México, 2004. Página 70.
- [15] <http://www.monografias.com/trabajos15/suelos-consistencia/suelos-consistencia.shtml>, noviembre de 2012.

- [16] David Rubinos Gonzales, Utilización de lodos rojos de Bauxita en la contención e inactivación de residuos tóxicos y peligrosos, Universidad de Santiago de Compostela. Facultad de farmacia. Santiago de Compostela. 2008.
- [17] Mario Guillermo Castiglioni, Héctor José María Morrás, Oscar José Santanatoglia, María Victoria Altinier, Contracción de agregados de Argiudoles de la Pampa Ondulada diferenciados en su mineralogía de arcillas, Cátedra de Manejo y Conservación de Suelos. Facultad de Agronomía, Universidad de Buenos Aires. Buenos Aires
- [18] http://xml.cie.unam.mx/xml/ms/Doctos/FUNDAMENTOS_FRX.pdf, noviembre de 2012.
- [19] Ing. Miguel Quispe A. y Hernán La Jara S. Proceso de enriquecimiento de arcillas con bajo contenido de alúmina (Al_2O_3), Cemento Andino S.A.
- [20] http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/ManualdeLaboratorio_898.pdf, diciembre de 2012.
- [21] <http://www.ehu.es/imacris/PIE06/web/IR.htm>, noviembre de 2012.
- [22] Fred W. Billmeyer, Ciencia de los polímeros, Editorial Reverté, Barcelona- España, 1975. Página 113.
- [23] Gordon M. Barrow, Química física para las Ciencias de la Vida, editorial Reverté, Barcelona- España, 2006. Página 61.
- [24] Gerard J. Tortora, Berdell R. Funke, Christine L. Case. Introducción a la microbiología. Editorial médica Panamericana, Madrid-España, 2007. Página 66.
- [25] JJ Kasper-Zubillaga, R Faustinos-Morales, Análisis por microscopía electrónica de barrido de granos de cuarzo de dunas desérticas y costeras (Desierto de Altar, NW México). Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Geología Marina y Ambiental.2007.
- [26] Carlos Guillermo Paucar Álvarez, Paola Andrea Villegas bolaños, Claudia Patricia García García síntesis y caracterización de alúmina nanométrica, Laboratorio de Cerámicos y Vítreos, Universidad Nacional de Colombia - Sede Medellín. 2010.

CAPITULO 2

OBTENCION DE SUSPENCIONES CERAMICAS



En el capítulo anterior se presentaron los resultados de la caracterización realizada a cuatro tipos de arcilla, esto con el fin de determinar su composición y algunas propiedades específicas que permita vislumbrar su potencial uso como materia prima para el desarrollo de un filtro arcilloso. Definida la arcilla más adecuada, como así se hizo, se procedió a obtener una suspensión cerámica estable, barbotina, para posteriormente conformar la pieza. En este capítulo se presentan las bases teóricas y los ensayos de laboratorio que se realizaron, con sus respectivos análisis, que llevaron a la obtención de la barbotina.

2.1. COMPORTAMIENTO DE LA ARCILLA EN EL AGUA

Para entender el comportamiento de las arcillas en presencia de un líquido, por ejemplo agua, hay que tener en cuenta algunas de sus propiedades y comportamientos, como por ejemplo los que se mencionan a continuación.

2.1.1. Plasticidad

Las arcillas son eminentemente plásticas. Esta propiedad se debe a que el agua forma un “recubrimiento” sobre las partículas laminares que actúa como lubricante y facilita el deslizamiento de unas partículas sobre otras, cuando se ejerce un esfuerzo sobre ellas.

La elevada plasticidad de las arcillas es consecuencia, nuevamente, de su morfología laminar, tamaño de partícula extremadamente pequeño (elevada área superficial) y alta capacidad de hinchamiento. Generalmente, esta plasticidad puede ser cuantificada mediante la determinación de los índices de Atterberg (Límite Líquido, Límite Plástico y Límite de Contracción), tal como se hizo con el material utilizado en este trabajo y cuyos resultados se indican en la tabla 1.1 del capítulo anterior. Estos límites marcan una separación arbitraria entre los cuatro estados o modos de comportamiento de un suelo: sólido, semisólido, plástico y semilíquido o viscoso.

La relación existente entre el límite líquido y el índice de plasticidad ofrece una gran información sobre la composición granulométrica, comportamiento, naturaleza y calidad de la arcilla. Existe una gran variación entre los límites de Atterberg correspondientes a diferentes minerales de la arcilla, cambios que se deben, principalmente, a la diferencia en el tamaño de partícula y al grado de perfección del cristal; en general, cuanto más pequeñas son las partículas y más imperfecta su estructura, más plástico es el Material[1].

2.1.2 Tixotropía

Otro comportamiento importante del material arcilloso en presencia de un líquido es la tixotropía. Esta se define como la pérdida de resistencia que presenta un sistema coloidal, por ejemplo al amasarlo, y su posterior recuperación con el tiempo; las arcillas denominadas tixotrópicas, cuando son amasadas, se convierten en un “verdadero líquido” pero si se las

deja en reposo recuperan la cohesión, así como su naturaleza sólida. Para que una arcilla tixotrópica muestre este comportamiento especial deberá poseer un contenido de agua próximo a su límite líquido. Por el contrario, en torno a su límite plástico no existe posibilidad de comportamiento tixotrópico [2].

2.1.3 Capacidad de absorción

Algunas arcillas encuentran su principal campo de aplicación en el sector de los absorbentes ya que pueden absorber agua u otras moléculas ubicándolas en el espacio interlaminar (esmedtita) o en los canales estructurales (sepiolita y paligorskita). La capacidad de absorción de las arcillas está directamente relacionada con las características texturales, entre ellas superficie específica y porosidad, y se puede hablar de dos tipos de procesos que difícilmente se dan de forma aislada: absorción, cuando se trata fundamentalmente de procesos físicos (como la retención por capilaridad), y adsorción, cuando existe una interacción de tipo químico entre el adsorbente, (en este caso la arcilla) y el líquido o gas adsorbido, denominado adsorbato. La capacidad de adsorción se expresa en porcentaje de adsorbato con respecto a la masa de este y depende, para una misma arcilla, de la sustancia que se esté adsorbiendo. La absorción de agua por parte de las denominadas arcillas “absorbentes” es mayor al 100% con respecto a su peso [1].

La arcilla, por ser un material higroscópico, absorbe las moléculas de agua del ambiente, que son las que determinan la humedad, se empapa en el agua y, copiosamente irrigada tiene la propiedad de hincharse, más o menos, dependiendo de su composición química. Analizando la energía de interacción del agua con la arcilla, considerando su estructura, se ha determinado que a cada celda unitaria de caolinita le corresponde, por el lado de la capa de oxígeno, 6 moléculas de agua y por el lado de la capa de hidroxilo 3 moléculas de agua [3]. En la figura 2.1 se presenta el esquema de la distribución de moléculas de agua en la caolinita.

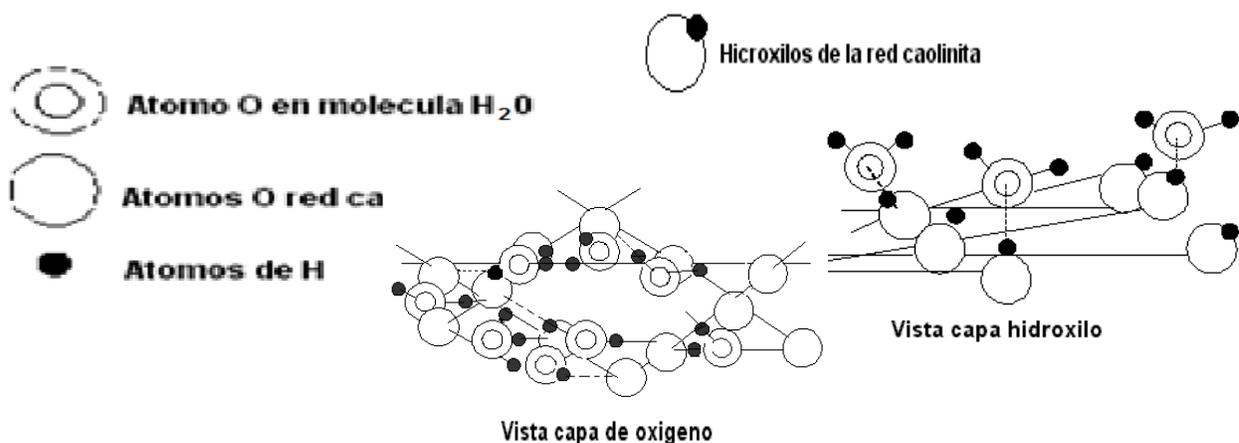


Figura 2.1. Disposición de las moléculas de agua sobre la superficie de un paquete elemental de caolinita [3].

La humedad adsorbida por la arcilla se denomina “agua afianzada”, a diferencia del “agua relajada” que se distribuye por los intersticios de las partículas de la arcilla, con mayor holgura y movilidad, y que es expulsada durante la compresión de la masa arcillosa. El agua afianzada, que constituye el 0.8 - 1.0% de la humedad en el caolín, tiene 1.4 g/cm³ de densidad y 0.7-0.8 Kcal. g °C de capacidad calorífica. Esta agua se convierte, de modo natural, en agua relajada y el contenido de esta última puede aumentar dependiendo de que el estado de la arcilla se aproxime a su condición de “acuosidad de servicio”, o sea a la relación arcilla-agua en la que la masa arcillosa alcanza su máximo de plasticidad y capacidad de moldeo[4].

La acuosidad en servicio es diferente para los distintos caolines y arcillas, y su magnitud depende de la composición mineralógica del material, el grado de dispersión y la naturaleza de los cationes de intercambio y aniones del complejo adsorbente de Hedroidz. Por último, si se sigue aumentando el contenido de agua, la arcilla pierde la facultad de conservar la forma que se le ha dado y empieza a fluir como un líquido viscoso [4].

2.1.4. Permeabilidad

La permeabilidad se define como la facilidad con la cual una sustancia permite a un fluido pasar a través de ella y es medido por la velocidad a la cual el agua, aire y otros gases fluyen a través de una masa por unidad de área, unidad de espesor y unidad de presión [5].

La permeabilidad de un material es propiciada por los poros, espacios intersticiales y grietas, los cuales se extienden completamente a través del material o están conectados con otros formando una red que se extiende a través de él. El fluido que llena, sella o encierra los poros, sin pasar a través de ellos, no es incluido en las mediciones de la permeabilidad.

2.2 SUSPENSIONES CERÁMICAS:

El comportamiento agua-arcilla es muy importante para caracterizar las suspensiones cerámicas de interés para este trabajo ya que permitirá comprender un poco más lo que es una barbotina, considerando lo mencionado en el ítem 2.1.

2.2.1. Barbotina

La barbotina y/o pasta cerámica es el nombre que se le da a la mezcla de los materiales arcillosos con agua tal que sus partículas son estabilizadas en la suspensión ya sea por el cambio del pH del sistema o por la presencia de un defloculante, aditivo que causa una dispersión más estabilizada de las partículas y evita que estas se aglomeren, manteniéndolas en suspensión y modificando el comportamiento reológico del sistema; en últimas lo que se busca es que las pastas adquieran un estado de viscosidad adecuado con la menor cantidad de agua. El proceso actúa cambiando la carga eléctrica sobre la superficie de las partículas, ocasionando un incremento en las fuerzas repulsivas entre las cargas eléctricas

evitando que las partículas se atraigan o impidiendo su aproximación por medios estéricos [6]. Por lo general la barbotina se usa para conformar piezas cerámicas utilizando el método de colado o “Slip Casting”, método antiguo y versátil que permite obtener formas complejas de poco espesor. En la figura 2.2 se presenta un pequeño esquema de este método, para el cual se utilizan suspensiones coloidales arcillosas con tamaño de partícula entre 2 y 20 micras, partículas que tienden a flocular y a formar sedimentos en el fondo de la solución. En esta figura se ilustra desde el vaciado de la suspensión, en un molde, hasta el desmolde y obtención de la pieza. Dada la heterogeneidad de la materia prima, cada material, según su composición química y mineralógica, interactuará de una manera particular con el agua. Por ejemplo, las diferentes arcillas se hidratan en distinto grado ya diferente velocidad, en tanto que el cuarzo y el feldespato, específicamente, reaccionan mucho menos [7].

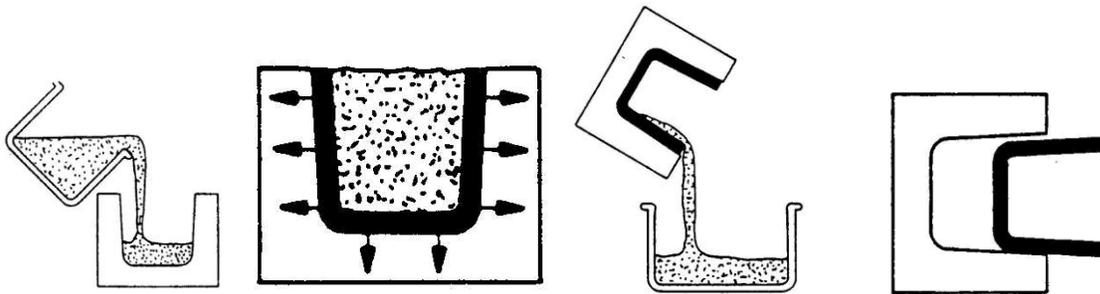


Figura 2.2. Pasos para obtención de una pieza cerámica por el método de colado

Por lo mencionado, un parámetro muy importante es la relación sólidos-líquido en la mezcla que determina, en las diferentes etapas del proceso, la capacidad de flujo del material, mayor o menor, comportamiento que depende de las características de los materiales, dada su naturaleza [2].

La técnica de preparación de una barbotina consiste en modificar las características reológicas de la suspensión de modo que ésta sea estable; aunque las buenas condiciones para el colado exigen, en cambio, otra serie de requerimientos que consideran cierta inestabilidad en la suspensión. Es preciso encontrar, por lo tanto, un equilibrio entre los aditivos que procure, al mismo tiempo, obtener una barbotina lo suficientemente estable y que dé buenas propiedades de colado [7]. La estabilidad de una suspensión de partículas está determinada por la energía neta de interacción entre ellas, la cual presenta dos términos contrapuestos. Por una parte existe la energía potencial de atracción, debida a la tendencia de las partículas a unirse entre sí por la acción de las fuerzas atractivas del tipo de Van Der Waals. Por otro lado, y en contraposición a la anterior, existe un término de repulsión que puede obedecer a dos mecanismos: repulsión electrostática entre la doble capa eléctrica que rodea a las partículas e impedimento estérico cuando se usan polímeros (surfactantes) que se adsorben sobre la superficie de las partículas. La estabilidad de la suspensión se alcanza

cuando predomina la componente repulsiva sobre la atractiva, lo cual implica, generalmente, el uso de un defloculante (surfactante por ejemplo) el cual provoca, en otras palabras, que la arcilla quede suspendida de forma homogénea en el solvente[8].

2.3. LA BARBOTINA Y SUS USOS [9].

Considerando la naturaleza de la barbotina y su fácil moldeabilidad, ésta se utiliza frecuentemente en diferentes procesos para obtener pastas que permiten conformar distintas piezas cerámicas tanto en la industria como también en el campo artesanal, agrícola y muchos otros que requieren de una gran variedad de utensilios cerámicos.

En el curso del tiempo numerosos sistemas de vaciado han sido desarrollados para auxiliar al operario, muchos de estos sistemas hacen uso del yeso al que se le incorporan, en algunos casos, aditivos que favorecen un tiempo de vida mayor de los mismos. Sin embargo, en estos sistemas se puede presentar una saturación de agua lo que impide proseguir, de manera inmediata, con una nueva conformación de piezas. Con la finalidad de incrementar la productividad, desde principio del siglo XX1 se han venido desarrollando moldes en los cuales fuese posible vaciar una pieza y después de un ligero acondicionamiento poder vaciar nuevamente otra pieza, y así sucesivamente, sin necesidad de interrumpir la continuidad del ciclo productivo. Como resultado de los esfuerzos encaminados en la obtención de moldes, hechos con nuevos materiales (yesos sintéticos, resinas microporosas, yesos con inserciones tubulares internas, etc.), en la actualidad es posible utilizar ciclos de colado múltiples a lo largo del día [5].

La dirección de la tecnología actual se enfoca hacia la aplicación de presión como medio para acelerar la formación de las paredes de los cuerpos cerámicos, en un intervalo de tiempo menor al normal, así como el lograr la rápida evacuación del agua absorbida por el molde, lo que daría como resultado el veloz secado del mismo. Las máquinas de vaciado de alta presión permitieron mejorar la productividad, dar flexibilidad al equipo de trabajo así como reducir el área de trabajo, por lo que los beneficios serán mayores para ciclos más cortos. Para lograr lo anterior se requiere de un compromiso entre el tipo de molde a utilizar, las condiciones reológicas y formulación de la barbotina cerámica empleada, considerando ciertas condiciones de presión y de temperatura. Uno de los parámetros que mejor reflejan el comportamiento de la velocidad de formación de la pared del cuerpo cerámico, durante el proceso de colado, es la permeabilidad del cuerpo en verde la cual estará determinada por las características de la suspensión cerámica, la cual debe ser adecuada si se consideran ciclos cortos de colado [5].

En el presente trabajo de investigación se utilizó el método de colado para obtener piezas de forma cilíndrica utilizando el material arcilloso caracterizado previamente (capítulo 1). Para

ello se preparó la barbotina adecuada, exigiendo que cumpliera ciertas condiciones específicas, y se vació en moldes normales de escayola.

2.4. CONFORMACION DE LA BARBOTINA ESTABLE

Para la obtención de la barbotina se utilizó como defloculante Silicato de Sodio (Na_2SiO_3) que es una sustancia líquida, muy viscosa, que procede de una mezcla de cuarzo fundido y carbonato de sodio. La elección de este defloculante se realizó gracias a la ilustración de la literatura y pruebas de laboratorio en las que se observó que los defloculantes atacan el molde, el que menos el carbonato de sodio, pero es mucho menos efectivo como dispersante que el silicato de sodio: lo que se ganaría al disminuir el desgaste del molde se perdería en capacidad defloculante si se opta por el carbonato. La mejor manera de aminorar el efecto del silicato o cualquier otro defloculante, sobre la superficie del molde, es adicionar la cantidad de defloculante estrictamente necesaria para garantizar la estabilidad de la barbotina. Para ello hay que obtener las curvas de defloculación de la barbotina, viscosidad en función del porcentaje de sólidos y viscosidad en función de la cantidad de defloculante, que permiten adicionar sólo la cantidad de defloculante necesaria.

Durante el desarrollo de las pruebas se preparó 100 ml de suspensión para cada ensayo. Esta cantidad se escogió por las características de los instrumentos utilizados para la realización de estos ensayos, también pensando en la forma y utilización de la pieza a obtener y para no desperdiciar cantidades de arcilla o silicato innecesariamente.

Ya que las barbotinas a utilizar contenían: arcilla, agua y silicato de sodio (defloculante), fue necesario determinar qué cantidad de cada compuesto habría que adicionar para obtener la barbotina deseada y estable. Para ello se obtuvieron las curvas viscosidad en función del porcentaje de sólidos y viscosidad en función del porcentaje de defloculante. Los resultados de viscosidad, y por lo tanto los de tixotropía, no sólo dependen de la cantidad total de defloculante adicionado al sistema sino de la proporción relativa arcilla-agua; la tixotropía de una barbotina defloculada es menor cuanto mayor es la proporción de defloculante empleado [7]. Considerando lo mencionado fue necesario realizar los ensayos y análisis reológicos correspondientes a las suspensiones de interés, puesto que variables como la viscosidad y el tiempo inciden en la calidad del cerámico elaborado utilizando estas barbotinas.

Puesto que la fase sólida que constituye una barbotina puede variar en tamaño de partícula, desde $1\mu\text{m}$ a $20\mu\text{m}$ por ejemplo, una granulometría gruesa puede causar porosidad y baja densificación en la pieza sinterizada [7]. Para disminuir estos efectos, se partió de una barbotina que contenía partículas pequeñas. Para ello, la arcilla se secó durante 24 horas en una estufa y posteriormente se maceró utilizando un mortero de ágata. El polvo obtenido se sometió a una molienda, en un molino casero ubicado en el laboratorio del grupo

CYTEMAC, y finalmente se tamizo utilizando para ello un tamiz de malla número 100, obteniéndose así un polvo muy fino, adecuado para nuestra barbotina; estos pasos se ilustran en la figura 2.3 como también el polvo arcilloso obtenido.



1 (secado)



2 (macerado)



3 (molido)



4 (tamizado)



5 (Polvo cerámico final)

Figura 2.3. Pasos realizados para obtener el polvo arcilloso utilizado en la conformación de la barbotina

Una vez obtenido el polvo arcilloso que se utilizó en el proyecto, se continuó con la realización de los ensayos reológicos. Inicialmente se realizó el cálculo de la proporción de agua y material sólido (Anexo 1), en los 100 ml de suspensión, garantizando ciertas condiciones iniciales establecidas. Los resultados de estos cálculos indicaron que para una densidad de 1.65 g/cm^3 (teórica), para la suspensión, y un peso específico de la arcilla de 2.75 (experimental), la suspensión debería contener, aproximadamente, 62% en sólidos y 38% de agua.

2.4.1. viscosidad en función de la concentración de solidos

La viscosidad es la oposición de un fluido a las deformaciones tangenciales. En realidad todos los fluidos conocidos presentan algo de viscosidad, siendo el modelo de viscosidad nula (fluido ideal) una aproximación bastante buena para ciertas aplicaciones. La viscosidad sólo se manifiesta en líquidos en movimiento [10].

La influencia de la concentración de partículas sólidas dentro una suspensión concentrada se hace muy evidente si se considera la máxima fracción de empaquetamiento. Esta cantidad se define como aquella fracción volumétrica de sólidos en la que las partículas se encuentran en contacto tridimensional entre sí, por lo que el flujo de la suspensión se hace prácticamente imposible, ocasionando un incremento exagerado de la viscosidad. El valor de la máxima fracción de empaquetamiento, para cada suspensión, depende del arreglo de las partículas dentro de ella. La ecuación propuesta por Einstein dice que la viscosidad relativa de las suspensiones es igual a $1 + 2.5\phi$ donde ϕ es la fracción volumétrica de sólidos, esta ecuación no se puede aplicar a suspensiones concentradas, por ello que se han desarrollado muchas correlaciones entre la viscosidad y la fracción volumétrica de sólidos, en las que se evidencia el aumento de la viscosidad de la suspensión al aumentar la fracción volumétrica de sólidos presente en ella. Se ha encontrado que, para suspensiones con alta fracción volumétrica de sólidos y tasa de cizalladura tendiendo a cero, se desarrolla una viscosidad newtoniana muy grande [11].

Dada la importancia de la curva de viscosidad en función del porcentaje de sólidos para la conformación de la barbotina, esta se obtuvo utilizando la materia previa definida, usando un viscosímetro Brookfield LVF y tomando, aproximadamente, 20, 30, 40, 60 y 62 gr del material arcilloso, en polvo, con cantidades de agua de 80, 70, 60, 40 y 38 ml, respectivamente. La mezcla agua y arcilla se agito empleando un agitador eléctrico de aspas IKA; por 5 minutos hasta obtener una mezcla homogénea a la que se le midió su viscosidad en cada ensayo [12]. Los instrumentos mencionados se ilustran en la figura 2.4 y los datos obtenidos se indican en la figura 2.5.



Figura 2.4. Agitador eléctrico y viscosímetro utilizados para determinar la viscosidad de las suspensiones estudiadas

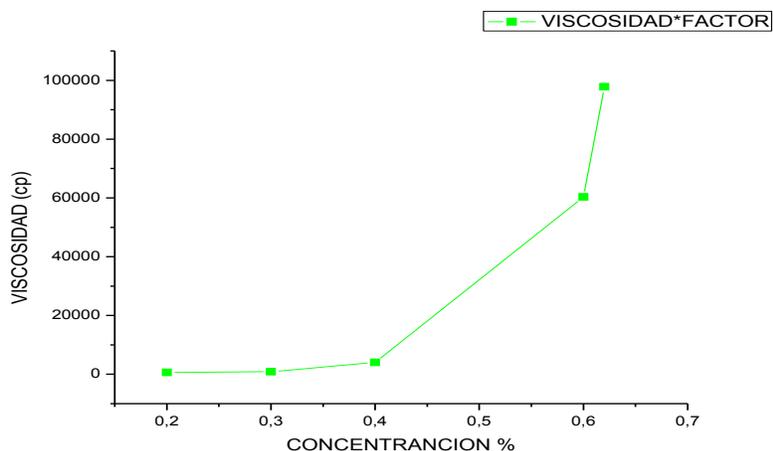


Figura 2.5. Curva de Viscosidad en función del porcentaje en sólidos (arcilla) para una suspensión de 100 ml

En la figura 2.5 se ve que al aumentar la concentración del sólido la viscosidad va aumentando hasta llegar a un punto donde se incrementa abruptamente, en el presente caso el punto de mayor viscosidad fue el correspondiente a 62% en sólidos, dato que se había determinado previamente utilizando la ecuación que considera el valor de gravedad específica de la arcilla empleada (anexo 1). De acuerdo a este resultado el porcentaje de arcilla que se utilizó para el conformado de la suspensión fue del 62% en sólidos.

2.4.2. Cambio de la viscosidad en función del porcentaje de defloculante

Varios aditivos se utilizan para modificar el comportamiento de la fase dispersa del sistema, lo que afecta notablemente la reología de dicho sistema. Cualquier sustancia que pueda modificar la carga superficial de la fase dispersa, y por tanto la interacción atractiva o repulsiva entre las partículas, modifica drásticamente el comportamiento reológico de los sistemas constituidos con ella [11].

Debido a que la defloculación de la barbotina está relacionada con las partículas de arcilla que la componen, se obtuvo la curva de defloculación para la suspensión con 62% en sólidos, siguiendo el comportamiento de su viscosidad con respecto a la adición de defloculante. Las curvas se obtuvieron usando el viscosímetro Brookfield LVF. Para ello se tomó, aproximadamente, 102.3 gr del material arcilloso en polvo y 62,7ml de agua. El material arcilloso fue suspendido en agua y agitado hasta que la mezcla se tornó homogénea, momento en el cual se tomó la primera medida de viscosidad. Posteriormente, se comenzó a adicionar el defloculante (silicato de sodio - Na_2SiO_3) en etapas de 0.05 ml (1 gota) agitando durante 5 minutos y se tomó nuevamente la medida de viscosidad; este mismo procedimiento se realizó hasta que ya no se notaron cambios significativos en la viscosidad o hasta que la viscosidad de la suspensión aumentaba hasta cerca de los valores iniciales.

La figura 2.6 muestra la curva de evolución de la viscosidad de la barbotina conformada con 62% en sólido al adicionarle el defloculante. La curva muestra una primera región,

comprendida desde el inicio del ensayo hasta una adición de 18 gotas de silicato, en donde se presentan procesos de defloculación los cuales no garantizan una buena estabilidad en la barbotina; el mínimo valor de viscosidad se logró al adicionar 20 gotas y se mantuvo en esa condición hasta las 60 gotas de silicato de sodio, evidenciándose una buena estabilidad del sistema. Para determinar la más adecuada cantidad de defloculante a adicionar al sistema, garantizando su estabilidad, se utilizó el "corte de tangentes" en esta zona, método que consiste en trazar tangentes a los puntos más sobresalientes de este rango y analizar el corte de estas tangentes, entre sí, para determinar cuál "punto de corte" es el mejor o sea cual es la cantidad de defloculante que facilite el colado en molde; en el presente caso el "punto de corte" más adecuado correspondió a las 21 gotas, equivalente a una viscosidad dinámica aproximada de 8286.6 cP.

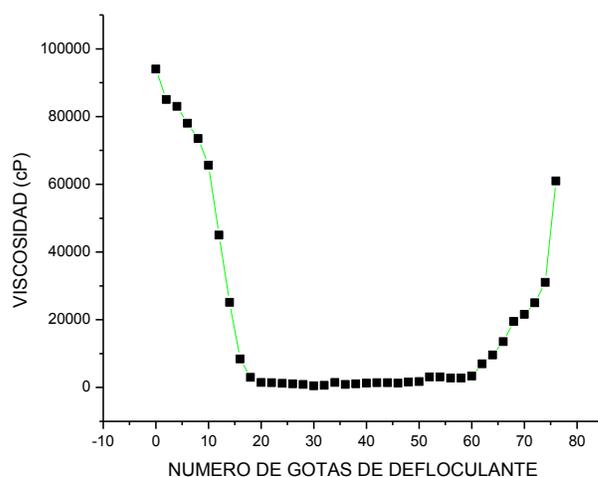


Figura 2.6. Curva de viscosidad en función de la cantidad de defloculante obtenida para 100 ml de una barbotina, con densidad teórica de 1.65 g/cm^3 , constituida por 62% material arcilloso y 38% líquido.

La barbotina estable obtenida mostro una textura líquida viscosa uniforme fácil de manipular, que permitió un buen vaciado en el molde. En la figura 2.7 se puede ver la barbotina estable que se obtuvo.



Figura 2.7. Barbotina estable obtenida para el desarrollo de este trabajo

2.5. COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE LA BARBOTINA ESTABLE

La reología se define como la ciencia que estudia la deformación y el flujo de la materia, e indica como un material responde a una fuerza; así, por ejemplo, la miel podrá fluir a través del orificio de un embudo de vidrio pero no ocurrirá lo mismo con la mayonesa, sin embargo la mayonesa es mucho más fácil de esparcir sobre una rodaja de pan que la miel. La reología provee las herramientas para entender estos diferentes comportamientos. La figura 2.8 muestra un fluido sometido a una deformación simple entre dos platos paralelos: el plato inferior es estacionario mientras que el plato superior se mueve a una velocidad v como consecuencia de una fuerza F aplicada al mismo [13].

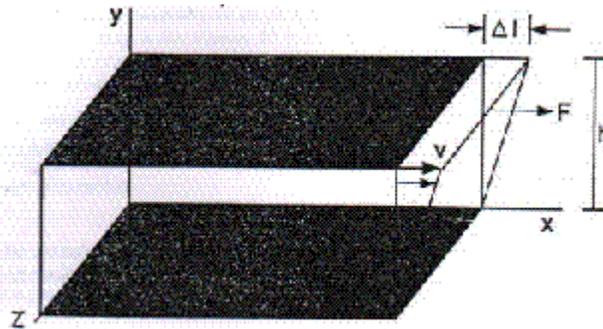


Figura 2.8. Deformación de un fluido entre platos paralelos

El movimiento del plato superior establece un gradiente de velocidad en el fluido. Esta geometría puede ser usada para definir algunos parámetros reológicos importantes que se enuncian a continuación.

2.5.1 Esfuerzo.

El esfuerzo de cizalla, denotado por τ , se puede definir como una componente del esfuerzo general coplanar a la sección transversal material. El esfuerzo cortante se deriva de la componente de la fuerza paralela a la sección transversal. El esfuerzo normal, por otro lado, surge de la componente de la fuerza perpendicular a la sección transversal de material sobre el que actúa.

La fórmula para el cálculo de esfuerzo cortante promedio es:

$$\tau = \frac{F}{A}, \quad (\text{Ec. 2.1})$$

donde:

τ = El esfuerzo cortante;

F = La fuerza aplicada;

A = El área de sección transversal del material con el área paralela al vector de fuerza aplicada [12].

2.5.2 Velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$).

La velocidad de Cizalla se denota como el cambio de velocidad v a través de la distancia h entre los dos platos (figura 2.8) y su unidad es 1/segundo (s^{-1}). La velocidad de corte se incrementa a medida que la velocidad del plato superior aumenta y la distancia entre los dos platos se hace más pequeña.

El fluido entre los platos opone resistencia al movimiento del plato superior, resistencia al flujo que está determinada por la viscosidad del fluido (η) (resistencia del líquido a fluir).

Al graficar el esfuerzo de cizalla contra la velocidad de cizalla, tanto para fluidos Newtonianos ($\tau \propto \dot{\gamma}$) como no Newtonianos, se obtienen las denominadas curvas de flujo que son muy utilizadas para describir el comportamiento reológico de los fluidos (figura 2.9a); también son muy útiles para describir el comportamiento reológico de un fluido las curvas de viscosidad (figura 2.9b).

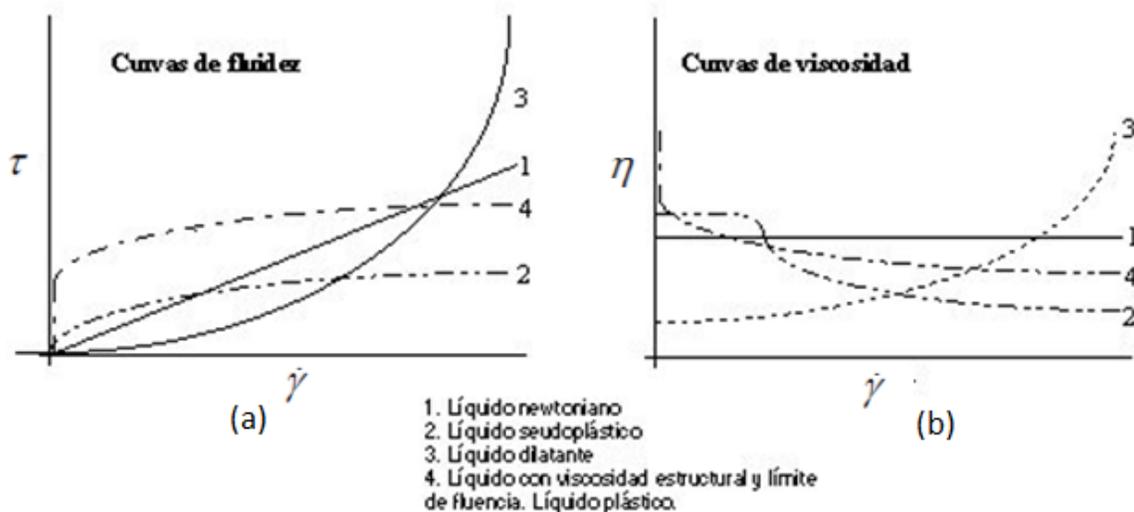


Figura 2.9. Curvas de flujo (a) y de viscosidad (b) que describen distintos tipos de comportamiento de un fluido

La pendiente en cada punto de las curvas de flujo mide una viscosidad local, equivalente a un coeficiente de viscosidad. Los diversos comportamientos reológicos que pueden presentar los fluidos se indican en la figura 2.9 y Son los siguientes:

2.5.3. Comportamiento Dilatante: se presenta cuando al aumentar la velocidad de cizalla se aumenta la viscosidad del fluido.

2.5.4. Comportamiento Plástico: se presenta cuando al someter el material a esfuerzos inferiores a cierto valor umbral, éste almacena energía y al superar este umbral, el material

se deforma continuamente, siendo el esfuerzo una función lineal, o no, de la velocidad de deformación.

2.5.5. Comportamiento Pseudoplástico: Se presenta en materiales en los que al aumentar la velocidad de deformación se reduce su viscosidad. Éste es el comportamiento más común a nivel industrial y se puede encontrar de manera evidente, en mayor o menor medida, dependiendo de la distribución de pesos moleculares y la estructura del material.

En el caso en que la relación entre el esfuerzo de corte y la velocidad de deformación sea lineal, se dice que el fluido es newtoniano, en cualquier otro caso se dice que el fluido es no newtoniano. A la relación matemática que existe entre el esfuerzo de corte y la rapidez de deformación se le denomina ecuación constitutiva, de tal manera que la ecuación constitutiva para el fluido newtoniano estaría dada por:

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (2.2)$$

Donde τ es el esfuerzo de corte, η es viscosidad y $\dot{\gamma}$ es la velocidad de deformación, tal que la viscosidad se obtendría utilizando la igualdad:

$$\eta \equiv \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (2.3)$$

Por lo tanto, los fluidos que tienen un único valor de viscosidad, a temperatura y presión constante para cualquier velocidad de cizalla (independiente del tiempo), se denominan fluidos Newtonianos [10].

Para el presente trabajo de investigación, el análisis reológico de las barbotinas estables se realizó en el laboratorio de reología de la Universidad del Cauca ubicado en la facultad de las GUACAS (dirigido por el Dr. Hector Samuel Villada), con la ayuda del magister Alcy René Cerón. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 2.10 donde se graficó el esfuerzo cortante (τ) contra velocidad de Cizalla, figura 2.10a, observándose que la barbotina se comportó de manera diferente en los distintos intervalos de la curva: desde el inicio hasta cerca de una velocidad de cizalla de $80 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ presento un comportamiento dilatante, cambiándolo a fluido pseudoplastico $80 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ y $110 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ y finalmente entre $110 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ a $140 \text{ (s}^{-1}\text{)}$, nuevamente a dilatante. Al aumentar y luego disminuir la velocidad de Cizalla (subida y bajada), como se muestra en la figura 2.10a, se observó que el fluido presentaba tixotropía de no gran consideración, ya que durante el aumento y disminución de la velocidad de Cizalla se presentó una pequeña histéresis en el comportamiento reológico de la barbotina.

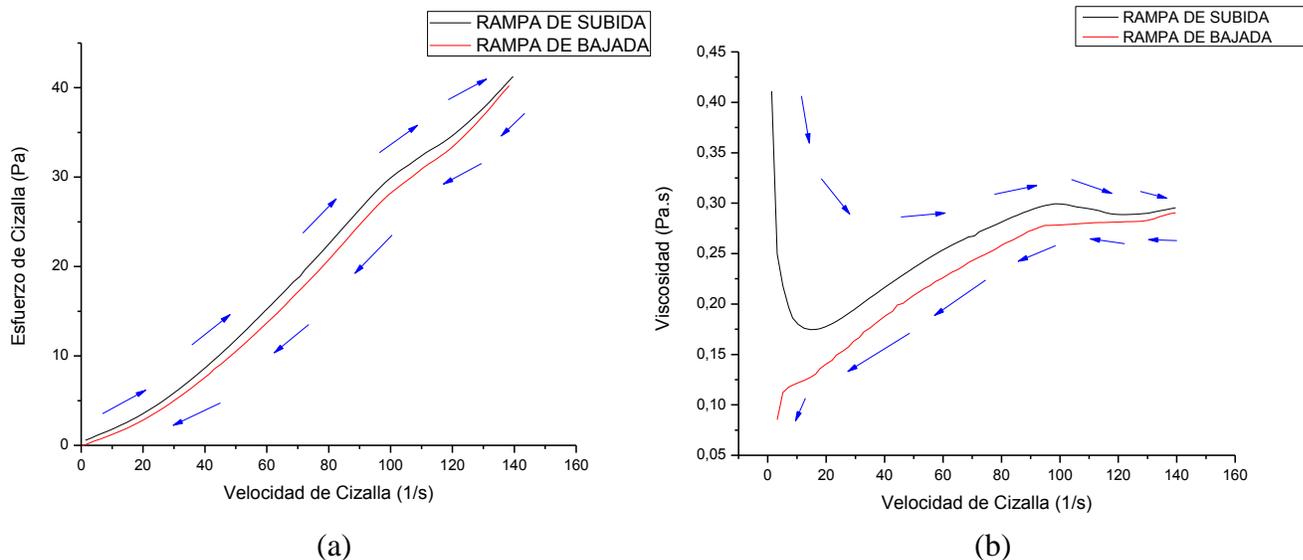


Figura 2.10. Curvas de flujo (a) y de viscosidad (b) correspondientes a una barbotina estable conformada con 62% de polvo arcilloso y 38% líquido (agua)

La figura 2.10 b muestra la curva de viscosidad con la cual también se corrobora la información obtenida de la figura 2.10a. Es de anotar que en la figura 2.10b se observan los intervalos del diferente comportamiento reológico de la barbotina de una manera más detallada y clara, así: en el intervalo entre 0 y 20 (s^{-1}) el fluido se comportó como plástico; entre 20 y 110 (s^{-1}) como fluido dilatante; en el intervalo 110 y 120 (s^{-1}) mostro características de fluido pseudoplástico, y finalmente en el intervalo entre 120 y 140 (s^{-1}), nuevamente presento un comportamiento dilatante. Al reducir la velocidad de cizalla, la barbotina mostro, principalmente, características dilatante.

2.6. CONCLUSIONES

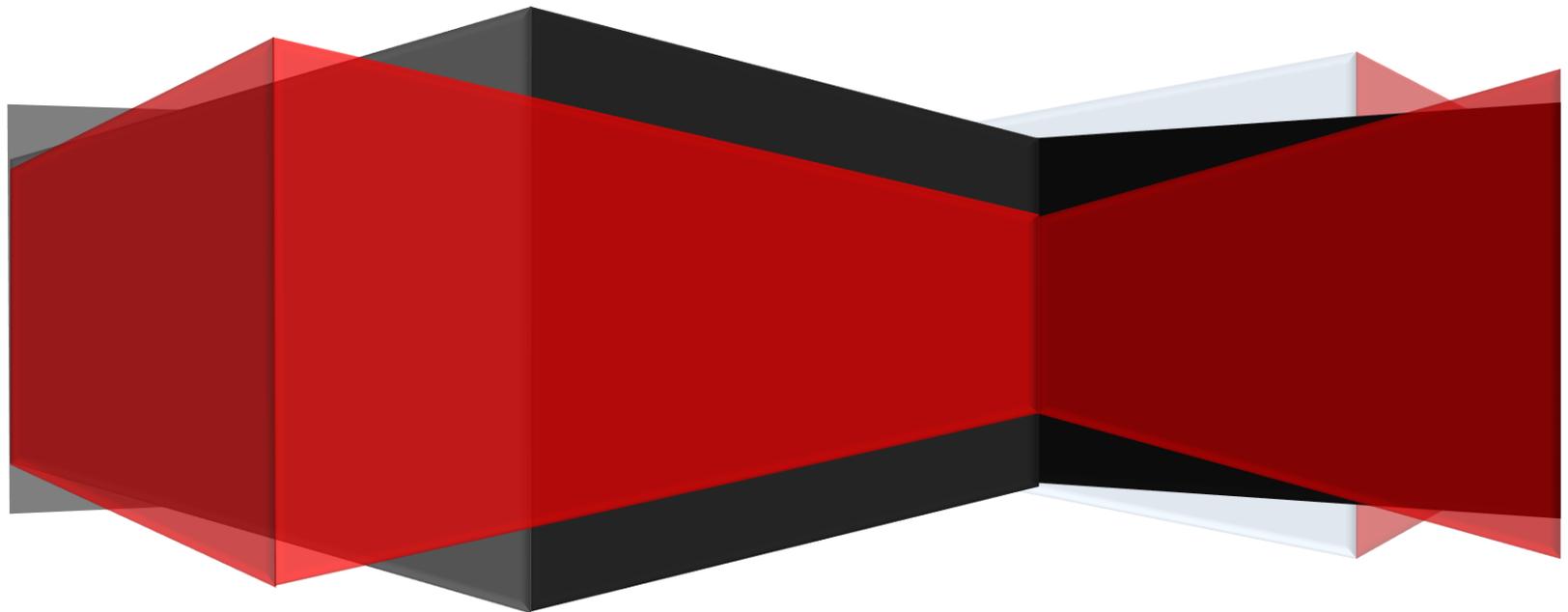
- Utilizando el material arcilloso seleccionado, se conformó una barbotina estable con un sólido constituido de partículas entre 2 y 20 μm , con una concentración en sólidos del 62%, y 38% de agua, y con adición de silicato de sodio, como defloculante no mayor a 21 gotas (1,05ml de defloculante). Se determinó que el valor de viscosidad para el cual se logra la mayor estabilidad era de 1450 cP.
- Los estudios reológicos realizados a la barbotina estable indicaron que su comportamiento era, principalmente plástico, pseudoplástico y dilatante. Además presentó una leve tixotropía. La barbotina tiene comportamiento tixotrópico entonces la viscosidad disminuye al aplicar un esfuerzo de cizalla y hay una recuperación gradual de la estructura al eliminar el esfuerzo.

2.7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Emilia García Romero, Mercedes Suárez Barrios “Las arcillas: propiedades y usos”
Universidad Complutense (Madrid),: Universidad de Salamanca
- [2] “Las arcillas: propiedades” información disponible en la página web
<http://www.comerex.cl/Link/propiedades.html> el 15 de octubre de 2012.
- [3] A. Avgustinik, “Cerámica”, Editorial reverté 2^a ed.
- [4] Hatch. F. Enciclopedia Británica. Vol. 5. Pág. 545-550 1942.
- [5] Francisco J. melendez “desarrollo de una barbotina cerámica para vaciado de alta presión mediante el uso de la determinación de la permeabilidad en el filtro baroid” como requisito para obtener título de maestría en ciencias con especialidad en ingeniería ceramica, Monterrey, N.L. Noviembre de 2002.
- [6] Defloculantes y coagulantes. Información disponible en la pagina web <http://www.ocw.espol.edu.ec/facultad-de-ingenieria-en-mecanica-y-ciencias-de-la-produccion/procesamiento-de-ceramicos/contenidos>. Consultada el 20 octubre de 2012.
- [7] Gippini, Enrique. Pastas Cerámicas. Sociedad Española de Cerámica. Madrid. 1979.
- [8] Moreno, R. Requena, J. “Introducción al colage de cinta”. Bol. Soc. Esp. Ceram.Vidr. vol. 31, pp. 99-108. Madrid, 1992.
- [9] Cornelius K. Cornelius S. Hurbert Jr. Manual de mineralogía. Editorial reverté; 4^a ed. pp.495 - 616.
- [10] A. F. Méndez-Sánchez, L. Pérez Trejo, A. M. Paniagua Mercado.”Determinación de la viscosidad de fluidos newtonianos y no newtonianos (una revisión del viscosímetro de Couette “Escuela Superior de Física y Matemáticas, Instituto Politécnico Nacional, México Distrito Federal 22 de Enero de 2010.
- [11] Liliana Trinidad López Chalarca, Lisbeth Sofía Miranda Galvis “efecto de la viscosidad de una suspensión en la clasificación de hidrociclones”. Universidad nacional de colombia, sede Medellín. 2009.
- [12]Morelli, M. “Colado”. Memorias Centro de ciencias exactas y de tecnología. Departamento de Ingeniería de Materiales. Universidad de Sao Carlos, Brasil 2005
- [13] A. F. Méndez-Sánchez, L. Pérez-Trejo, A. M. Paniagua Mercado, Determinación de la viscosidad de fluidos newtonianos y no newtonianos (una revisión del viscosímetro de Couette), Universidad Nacional Autónoma de México, Cuautitlán, Edo. de México, 22 de Enero de 2010

CAPITULO 3

CONFORMACION DE LAS PIEZAS CERAMICAS



En este capítulo se presentan las bases teóricas, metodología y ensayos de laboratorio que permitieron la conformación del filtro; también se describe en detalle cada paso hasta llegar a su obtención. Para alcanzar este objetivo se hará uso de la barbotina estable que se conformó tal como se indicó en el capítulo anterior.

3.1. PROCESAMIENTO CERÁMICO

El procesamiento cerámico es el conjunto de operaciones que, partiendo de uno o varios polvos cerámicos, permiten obtener una pieza de la forma y estructura deseadas. La fabricación de un producto requiere del establecimiento de una sistemática que permita ejercer un adecuado control sobre cada una de las etapas del proceso, ya que las propiedades del sistema, en cada una de las etapas, determinan las que presenta el producto final.

3.1.1 Piezas por prensado

La principal función del prensado es conformar la pieza cerámica y obtener una distribución homogénea de la densidad aparente en la pieza, condición que evita que se presente en la pieza problemas de curvatura, pinchado, lunetas etc. El mecanismo de compactación propicia un re-ordenamiento de las partículas para mejorar la densidad de empaquetamiento de las mismas (llenado de huecos grandes), reducción del volumen total de huecos intergranulares por deformación plástica y rotura-fragmentación de las partículas grandes (llenado de huecos pequeños) y una disminución de la porosidad intragranular. Las principales variables a considerar son: la presión ejercida, la humedad de la pasta, la distribución granulométrica de la pasta y el molde y el ciclo de prensado. Las variables que afectan el llenado del molde son: la densidad aparente de las partículas (segregación), su fluidez (distribución de tamaños, textura superficial-rugosidad, humedad) y la humedad (que afecta a la aglomeración). Una vez prensada la materia prima, se tiene una apropiada microestructura de la pieza en verde la que le aporta una cierta resistencia mecánica, densidad aparente y permeabilidad adecuadas, una geometría uniforme respecto al tamaño y planaridad de las partículas y una superficie adecuada (textura), pudiendo ser lisa o con relieve. Otras formas de conformado de materiales pueden ser por extrusión o colado.

El secado de la pieza permite, eliminar la humedad que ella posee y aumentar su resistencia mecánica en crudo, lo cual se hace manteniéndola a una temperatura constante entre (90-100°C) y adecuada para el posterior proceso de esmaltado. Las variables a considerar son: la humedad de entrada de la pieza (su uniformidad en toda la pieza), la temperatura y humedad del aire de secado (ciclo de secado), y la permeabilidad de la pieza (compactación). Los defectos más habituales que se presentan en la etapa de secado son: Combadado y aparición

de grietas, ambos son ocasionados por gradientes de humedad y se solucionan disminuyendo la velocidad de secado y la excesiva humedad [1].

Hay un sin número de equipos que se utilizan en el proceso de prensado, sin embargo los más empleados son de naturaleza neumática e hidráulica; estos dos tipos de prensas se muestran en la figura la figura 3.1



Figura 3.1. (a) Prensa accionada neumáticamente y (b) prensa accionada por acción hidráulica

3.1.2 Piezas obtenidas por Colado (Método Coloidal)

El procesamiento coloidal de materiales cerámicos permite mejorar las propiedades finales del producto, reduciendo el número y tamaño de los defectos, y aumentando la reproducibilidad del proceso. Esto exige, por una parte, el adecuado conocimiento de los parámetros químicos-físicos y reológicos que rigen la estabilidad de la suspensión y, por otro lado, el control de las variables específicas del proceso de conformado. La técnica de colaje se ha utilizado tradicionalmente en la industria, dada su gran versatilidad, su bajo costo y la elevada uniformidad de las piezas que a través de ella se obtienen.

La secuencia típica de fabricación de un producto cerámico por el método de colado se muestra en la Figura 3.2

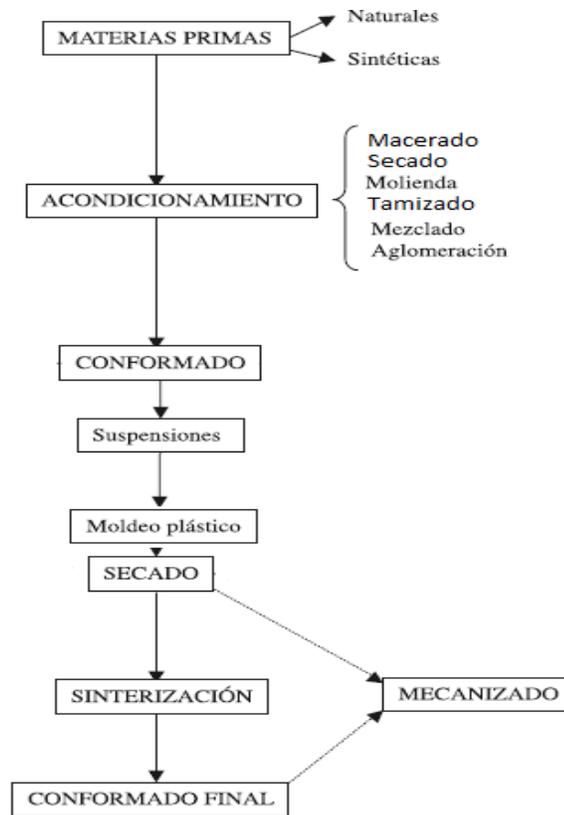


Figura 3.2. Esquema que indica las etapas típicas del procesamiento cerámico usando el método de colado

El término procesamiento coloidal hace referencia a las técnicas de conformado donde se usan suspensiones. Mediante el control de las fuerzas de interacción que se presentan entre las partículas en suspensión, se ha logrado mejorar notablemente la uniformidad del producto sinterizado y, por tanto, sus propiedades funcionales [2-3]. El control de la estabilidad y homogeneidad de una suspensión, para su posterior conformado, ha sido posible a través del estudio reológico de las mismas. El desarrollo de nuevos modos de operación más precisos, como son los de esfuerzo controlado u oscilación forzada, han permitido conocer más las características de flujo de una suspensión en distintas condiciones, así como el alcance de las fuerzas de interacción entre partículas en las condiciones de flujo [4]. En todos los procesos coloidales de conformado se parte de una suspensión estable y homogénea, cuya preparación exige el conocimiento previo de las distintas fuerzas de interacción que se pueden originar en el seno de la misma. Una suspensión no puede considerarse simplemente como un conjunto de dos partículas que interactúan, sino como la combinación de muchos cuerpos que pueden interactuar. Además de las posibles interacciones entre partículas, existen también interacciones partícula-solvente y solvente-solvente. Estas interacciones, poco consideradas tradicionalmente, han permitido en los últimos años el desarrollo de nuevos métodos de conformado basados en las interacciones de corto alcance [5].

El mayor problema a la hora de preparar una suspensión concentrada es mantener las partículas dispersas en el seno del líquido debido a la tendencia a unirse entre sí por la acción de fuerzas de tipo London-van der Waals, que se originan como consecuencia de la formación de dipolos instantáneos ocasionados por las fluctuaciones de distribución de carga electrónica en los átomos. Estas fuerzas de atracción están siempre presentes y son excepcionalmente intensas a distancias de separación, entre partículas, cercanas a la de contacto.

En adelante, se considerarán los parámetros asociados al procesamiento coloidal asumiendo que se parte de una suspensión estable y homogénea, la cual se obtuvo y caracterizó tal como se indicó en el capítulo 2.

Debemos tener en cuenta que el proceso de colado da forma a un objeto al vaciar un material líquido (barbotina estable) en una cavidad formada previamente, denominada molde, permitiendo que se solidifique parte de la suspensión y cuando esta se solidifique retirarla del molde cuidando que la pieza en verde mantenga la forma de la cavidad. El espesor de la “pared” formada, suspensión solidificada durante un tiempo determinado, depende de la tixotropía de la barbotina utilizada: si es baja, la pared será consistente, dura, retraerá poco durante el secado y estará formada por partículas de orientación definida; en este caso el vaciado sería fácil y la velocidad de formación de pared baja. En el caso contrario, se presentarían fisuras que llevarían a la fractura de la pieza, debido a “sobre-espesores” y distribución irregular de la barbotina. Después de que la pared se solidifique, y se tenga el espesor deseado, se retira la pieza del molde, se desmolda y queda el objeto sólido conformado. Los pasos seguidos en el proceso de colado se ilustran en la figura 3.3.a, desde el vaciado en el molde hasta el desmolde o desalojo del líquido del molde, mientras que en la figura 3.3.b. se esquematiza la formación de pared dentro del molde.

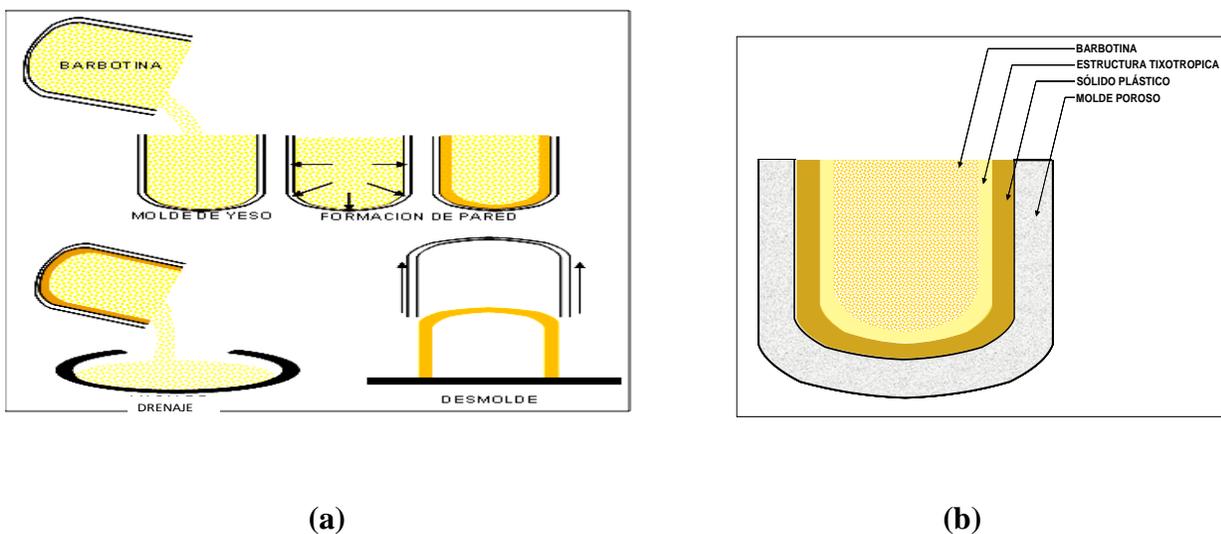


Figura 3.3 En (a) se indican los pasos seguidos durante el método de colado, “Slip casting” y en (b) la formación de pared que ocurre por el contacto entre la barbotina y el molde.

Durante la etapa del secado de la pieza en verde, el estado de floculación o defloculación de las partículas determinan la buena calidad de la misma tanto en dimensiones como en forma, y además la eficiencia del secado: suspensiones floculadas pueden aprisionar agua en los aglomerados, disminuyendo la velocidad de secado y se presentaría, además, una eliminación considerable de agua de la suspensión una vez ésta entra en contacto con el molde; como ocurra la formación de esta pared, suspensión “solidificada”, afectara tanto el desmolde y posterior secado de la pieza [6]. Los moldes de yeso en los que se vacía la barbotina y se forma la pared de las piezas definen las características del secado de las mismas. Los principales parámetros a controlar durante la formación de pared son: la humedad, la temperatura ambiente, la temperatura tanto en molde como en suspensión, principalmente, ellos determinan la calidad de la pieza y concretamente el espesor de pared, dureza, geometría y tamaño de las piezas desmoldadas.

Otra variable a considerar, en el proceso coloidal, es la forma de la pieza. En el caso del conformado en molde, las piezas pueden tener una geometría compleja, con baja área superficial, que influirá en la tasa de evaporación del agua superficial debido a la diferencia, punto a punto, en la contracción de la pieza durante el secado. Para minimizar estos efectos, se puede reducir la contracción de la pieza durante el secado utilizando la menor cantidad de agua posible en el conformado de la misma o mejorando la permeabilidad de la pared mediante el uso adecuado del defloculante. Controlando la velocidad de evaporación del agua, la humedad del medio y el flujo de aire, es posible favorecer una uniformidad estructural y microestructural al interior del cuerpo durante su secado.

3.2. CONFORMADO DE LAS PIEZAS POR COLADO: OBTENCIÓN DEL FILTRO

3.2.1 *Obtención de los Moldes*

Los moldes de yeso en los que se forman las paredes de las piezas definen las características del secado de las mismas. Por esta razón, y con base a lo enunciado anteriormente, se decidió realizar piezas cilíndricas de aproximadamente 4-5 cm de alto y entre 3 y 3,5 cm de diámetro. Para poder obtener piezas en buen estado, con pocos defectos, hay que tener en cuenta la capacidad de absorción del molde de yeso, así como la tixotropía de la barbotina a utilizar, ya que si la tixotropía es apreciable las paredes de las piezas en el molde se formarían muy lentamente, por lo que en un tiempo muy corto estas serán muy delgadas y es muy probable que la pieza se fracture.

Sabiendo de la importancia del molde de yeso en el conformado coloidal, se hicieron moldes con dos tipos de yeso para analizar el efecto de las mismas sobre la conformación de las piezas. Se utilizó un yeso normal, o tipo I también llamado escayola, el cual se caracteriza por su textura blanca, es el más débil de los yesos, debido al tamaño y forma de sus partículas

y es el que necesita más cantidad de agua para obtener el molde, por lo tanto este es poroso y débil.

La segunda clase de yeso utilizado fue el yeso odontológico, Wimps # 3, mucho más duro que el tipo I y de color amarillento, con partículas más regulares y finas, por lo que necesita menos agua para fraguar. Es menos poroso que el tipo I por su mayor densidad, gracias a sus partículas regulares y finas, y menos frágil, por lo que se usa para modelos preliminares de estudio en odontología.

Para la mezcla yeso-agua se utilizaron porcentajes iguales para ambos tipos de yeso, empleándose un 60% de agua para la cantidad de yeso a utilizar. Para conformar el molde de yeso, inicialmente se adecuó un molde de madera sobre el cual se vació la mezcla yeso-agua; a este molde de madera se le aplicó a sus paredes una leve capa de vaselina para que el desmolde final fuera más fácil de realizar. Una vez realizada la mezcla y la homogenización, se realizó el vaciado rápido en el molde de madera ya que esta mezcla fragua rápidamente. En la figura 3.4 se muestra el molde de madera utilizado y como se realizó el vaciado de la mezcla yeso-agua en el molde de prueba.



(a)



(b)

Figura 3.4 (a) Molde de madera utilizado para obtener el molde de yeso y (b) vaciado de la mezcla yeso-agua dentro del molde de madera

Una vez realizado el vaciado de la mezcla se dejó en el molde por 30 minutos y se procedió luego al desmolde. El molde de yeso se dejó secar por 2 días para que la totalidad del agua en él se evaporara, una vez realizado este procedimiento se lijo y limpio quedando listo para realizar el vaciado de la barbotina en él (figura 3.5). Debido a la baja porosidad del yeso odontológico y a la baja tixotropía de la barbotina conformada para este trabajo (numeral 2.4), las características de las piezas coladas en el molde de yeso wimps #3 no fueron muy adecuadas; algo diferente ocurrió con las piezas coladas en moldes del yeso tipo I y por esta razón se eligieron los moldes hechos con el yeso tipo I para la conformación de las piezas (figura 3.5).



Figura 3.5. Molde de yeso en su etapa final

3.2.2 Vaciado de la Barbotina: Conformación de pared

Para lograr una adecuada conformación de la pared del recipiente, el filtro, se requiere de un compromiso entre el tipo de molde a utilizar, las condiciones reológicas de la barbotina cerámica y las condiciones ambientales idóneas.

Como ya se indicó, cuando se describió el proceso de colado, la suspensión se vertió en un molde poroso que extrajo, por succión capilar, líquido de la suspensión adyacente a las paredes del molde, lo que permitió que se fuera formando la pared del recipiente (filtro). A esta altura del proceso ya se tenía la barbotina estable y el molde de yeso adecuado para realizar el vaciado y formar la pieza con el espesor de pared más adecuado.

Se procedió a realizar el vaciado de barbotina estable en el molde, previamente adecuado, tal como se ilustra en la figura 3.6.



Figura 3.6. Vaciado de la barbotina en el molde de yeso

Después de realizado el vaciado de la barbotina en el molde, ésta se dejó reposar durante diferentes intervalos de tiempo, entre 1 minuto a 6 minutos, para determinar cómo varía el espesor de pared con respecto al tiempo. En el proceso se observó que tanto las condiciones de la barbotina como las del molde afectaban la formación de la pared, por lo tanto el molde se debía tener seco, lijado y limpio para realizar el vaciado de la barbotina. Para repetir el procedimiento se dejó secar el molde, por 1 día, después de utilizarlo, se lijo y limpio con cuidado. También hay que cuidar que las condiciones ambientales sean muy similares por lo que este proceso se realizó en días con condiciones ambientales parecidas, tanto de temperatura como de humedad, para que ellas afecten de igual manera a las piezas durante el tiempo de formación de pared.

Las características de los moldes de yeso, en los que se forman las paredes de las piezas, definen la forma del secado de las mismas. Puesto que los tiempos de conformación de pared no fueron muy largos, la humedad del ambiente tuvo efectos insignificantes sobre el desmolde de las piezas pero muy significativos sobre la conformación de pared. El secado de las piezas en el molde de yeso, ocurrió más fácil aumentando la humedad del mismo, hasta alcanzar un punto crítico, condición en la cual cesa la contracción de la pared y ocurre el desprendimiento de la misma. Más, sin embargo, las piezas se dejaron secar dentro del molde por 1 día, ya que en este tiempo la pieza alcanza una contracción adecuada para que el desmolde se pudiera llevar a cabo sin ningún problema. La contracción de la pieza fue buena gracias a las propiedades de la arcilla que se indicaron en el capítulo 1. En este caso del conformado en molde, las piezas presentaron una geometría simple que ayudó a que la tasa de evaporación del agua superficial fuera adecuada debido a la diferencia, punto a punto, en la contracción de la pieza durante el secado. Este efecto, en el procedimiento realizado en este trabajo, fue adecuado ya que se requería una contracción notable para el buen desmolde de la pieza ya que se utilizó la menor cantidad de agua posible en el conformado de la misma y la permeabilidad de la pared era buena, esto también debido a que se usó una cantidad adecuada del defloculante. Controlando la velocidad de evaporación del agua, la humedad del medio y el flujo de aire, fue posible obtener uniformidad en el interior del cuerpo durante el secado, por lo que se dejó la pieza en el molde en un lugar con buena ventilación y condiciones ambientales controladas.

La figura 3.7 muestra el vaciado de la barbotina en el molde así como el retiro de la barbotina residual luego de que las paredes de la pieza se han conformado, finalmente se muestra la pieza formada dentro del molde después de haber retirado la barbotina de este.



Figura 3.7. Pasos del colado desde el vaciado en el molde hasta el conformado de la pieza dentro de él.

En la figura 3.8 se muestran las piezas en verde conformadas en condiciones idóneas (figura 3.8) y piezas conformadas sin considerar con todos los parámetros requeridos para un buen conformado.



(a)



(b)

Figura 3.8. Piezas en verde conformadas considerando el control de los diversos parámetros (a) y (b) piezas conformadas sin el control requerido

En la tabla 3.1 se indican los valores del espesor de pared de distintas piezas en verde conformadas en molde durante tiempos de 1 a 6 minutos de permanencia en el molde de yeso. Estos valores se promediaron sobre 6 réplicas de piezas, con tiempos de residencia en el molde entre 1 a 6 minutos; dichas piezas se conformaron en condiciones similares. Para medir el espesor, se dejó secar la pieza por 3 días, después de retirarla del molde, lo que permitió que ella se secara un tiempo adecuado a temperatura ambiente y que al tercer día la pieza no se contrajera más, garantizando que los datos obtenidos fueran mucho más confiables. Observando los datos de la tabla 3.1 se puede concluir que para tiempos cortos la absorbancia por capilaridad es apreciable, como lo indico el cambio del espesor de pared de manera contigua; la tixotropía de la barbotina ayuda a que este cambio no ocurra de forma exagerado. Los anteriores comportamientos hacen que el proceso de formación de la pared de cada pieza

puede ser reproducible y se puedan obtener piezas con espesores muy parecidos para tiempos iguales de permanencia de la barbotina en el molde de yeso.

Tabla 3.1. *Espesor de pared de las piezas en verde considerando distintos tiempos de permanencia en el molde de la barbotina*

Tiempo (min)	Tamaño de Pared (mm)
1	0,991
2	1,151
3	1,215
4	1,348
5	1,44
6	1,86

Para visualizar mejor estos resultados, se graficó el espesor de pared en función del tiempo de permanencia de la barbotina en el molde de yeso, en la figura 3.9 se observa una variación apreciable en el espesor de pared de la pieza para los dos primeros minutos de la barbotina en el molde de yeso, lo cual puede ser ocasionado porque el molde estaba seco, y por lo tanto, la absorción del mismo al inicio es un poco mayor. Transcurridos estos primeros minutos, la formación de pared es más lenta debido a que la permeabilidad de la pared se adiciona a la absorción del molde y la curva muestra una variación más controlada y lenta. Es necesario tener en cuenta que ocurre un punto crítico durante el proceso y es cuando la pieza se desprende del molde por lo que, antes de que ocurra este momento, es necesario retirar la barbotina remanente ya que la humedad en el interior de la pieza se acumula, ocasionando la fractura de la pieza en los pasos siguientes de secado y desmolde de la pieza.

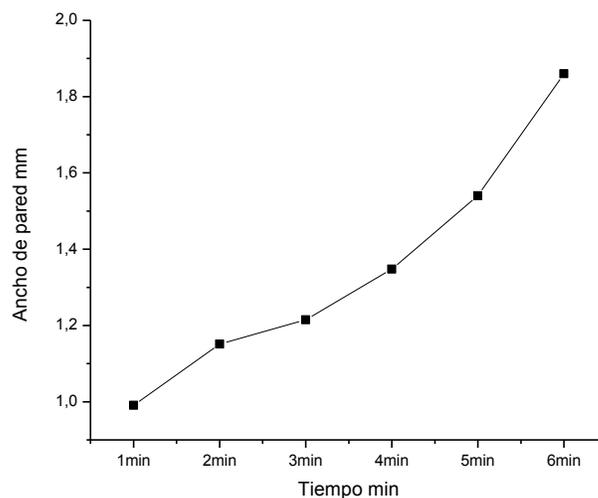


Figura 3.9. *Ancho de pared en función del tiempo de permanencia de la barbotina en el molde de yeso*

3.2.3 Secado de las piezas cerámicas conformadas por el método de colado

El proceso de secado consta de dos etapas: la primera, el secado de la pieza conformada dentro del molde de yeso y la segunda fase, el secado de la pieza después de la desmoldada. Una vez conformada la pieza dentro del molde, después de que la barbotina se mantuvo un tiempo definido en el molde y se retiró la barbotina remanente, se dejó secar por 1 día dentro de este; en dicho tiempo el molde absorbió humedad de la pieza, acción por la cual ésta se contrae y mientras ocurra este proceso perderá masa debido al agua que se extrae de la misma. Para tener una idea de esta pérdida de masa y de la contracción que experimenta la pieza, se conformaron pequeños paneles de yeso rectangulares y se tomó una base metálica con formas circulares, para conformar pequeñas pastillas con la barbotina; esta configuración, pequeñas patillas, permitió una fácil medición de las contracciones de éstas así como su pérdida de masa. En la figura 3.10 se muestra el sistema panel o molde de yeso-base metálica y se esquematizan los pasos del vaciado de la barbotina en este sistema así como la contracción de las pastillas conformadas.



Figura 3.10 Sistema yeso-base metálica, utilizado para conformar pequeñas pastillas

La segunda fase del secado ocurre después del desmolde. Una vez que se sacó la pieza del molde, ésta se dejó en un lugar con condiciones ambientales reguladas por 2 días, un desecador por ejemplo, a estas piezas se les determino, a través de mediciones la pérdida de peso y su contracción. En la tabla 3.2 se indican los datos de peso con respecto al tiempo de secado y la curva que se obtuvo, promediando los datos de peso tomados a cinco de las pastillas conformadas, y se muestra en la figura 3.11.

Tabla 3.2. Tiempo de secado (días) vs peso (gr) por día

DIA	peso (gr)
1	2,29
2	2,271
3	2,267
4	2,264
5	2,264
6	2,267

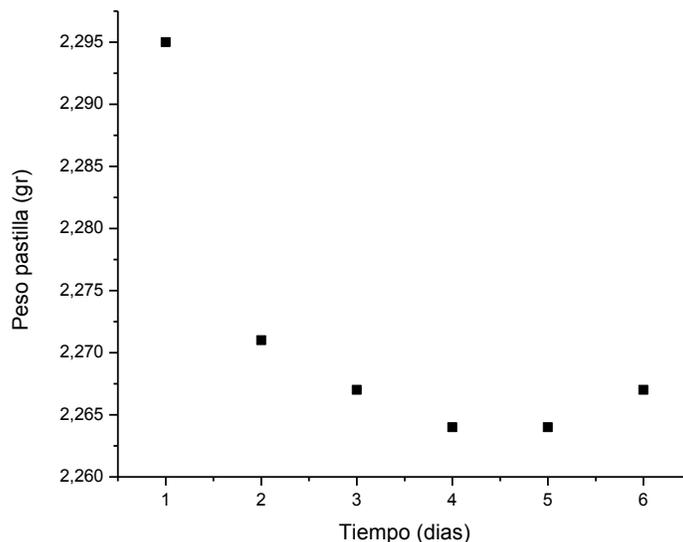


Figura 3.11. Peso vs días de secado de las pastillas

La figura 3.11 indica que la mayor pérdida de peso de la pieza ocurre durante el primer día de secado; del segundo al cuarto día de secado la pérdida de peso es muy poca. En el 4 y 5 día de secado las piezas ya no perdieron peso razón por la cual se definió que en este momento las piezas estaban para sinterizarlas. No es conveniente dejar la pieza mas tiempo secando ya que, pasado el 5 día, la pieza comenzó a tomar agua lo que se evidencia con un ligero aumento del peso. Los resultados de este ensayo permitieron determinar cuales eran

las condiciones más adecuadas de secado: durante el primer día, después de retirar la barbotina remanente, se debe dejar la pieza en el molde y 2 días más, después de desmoldada la pieza, se dejó la pieza secar a temperatura ambiente.

Por otro lado, el análisis de contracción se realizó en paralelo al de pérdida de peso de las piezas, por lo que se tomaron datos de contracción a las mismas piezas a las que se les promedió el peso por día. Los valores obtenidos del ancho de las piezas se promediaron y la curva obtenida se muestra en la figura 3.12, la cual indica que la máxima contracción ocurre el primer día; en los días siguientes, prácticamente, la pastilla mantuvo constante sus condiciones o sea que no experimento contracción alguna.



Figura 3.12. Contracción de las piezas: espesor de la pieza (mm) en función del tiempo (días)

Las figuras 3.11 y 3.12 muestran resultados coherentes para el presente análisis: durante el primer día se presentó la mayor pérdida de peso en la pieza así como su mayor contracción, en los días siguientes la pérdida de peso no fue tan grande, como en el día 1, y su contracción fue casi nula. Las variaciones que se produjeron durante el secado, y que fueron susceptibles de ser observadas como lo muestran los resultados, involucraron los siguientes parámetros: la cantidad de agua residual y las dimensiones longitudinales, superficiales y de volumen, tal que la eliminación del agua ocasiono la disminución del volumen de las piezas y por lo tanto la contracción de las mismas.

3.2.4. Sinterización de las piezas cerámicas

La sinterización es un proceso que, a través de la acción de la temperatura principalmente, se favorece la unión sólida y la densificación de la pieza cerámica conformada; a la pieza se le aplica un tratamiento térmico inferior a la temperatura de fusión. Durante el proceso de sinterización las áreas de las interfaces sólido-vapor empiezan a decrecer y a formarse simultáneamente interfaces sólido-sólido [7]. Al finalizar la etapa de secado de las piezas en verde, obtenidas por el método coloidal, se procedió a realizar los tratamientos térmicos indicados en la figura 3.13, los que se realizaron en el horno MAXTHERMO MC-2838P a una velocidad de calentamiento de 3°C/min. Los efectos sobre la pieza, al realizar estos tratamientos térmicos, fueron: una pérdida de volumen y peso por la evaporación del agua, principalmente, adquisición de color más rojizo y mayor rigidez y de una mayor resistencia mecánica en las mismas. Los tratamientos se realizaron entre 500°C y 600°C exponiendo las piezas por 5 horas a estas temperaturas. Se eligió este rango de temperatura porque aún la estructura era lo suficientemente porosa y la pieza presenta una adecuada rigidez. Ya que para la funcionalidad de la pieza, filtro de agua, la porosidad de la misma era muy importante, se procedió a determinar el porcentaje de porosidad y para ello se sometieron pastillas, así como piezas cerámicas, del mismo material, a los tratamientos térmicos. Una vez sinterizadas estas pastillas se pesaron y posteriormente se sumergieron en agua por 48 horas tal que al finalizar este periodo de tiempo se procedió a pesarlas nuevamente. Con estos datos, y utilizando la siguiente expresión, se obtuvo una información indirecta del porcentaje de porosidad de la pieza:

$$P_m = \frac{m_s - m_0}{m_0} \cdot 100\% \quad (\text{Ec. 3.1})$$

dónde: m_0 es la masa del material en seco y m_s , la masa después de haber sido sumergida la pieza sinterizada en agua [8]. La grafica 3.14 muestra los “porcentajes de porosidad obtenidos” (recordar que es una medida indirecta de la misma y que para obtener un dato más preciso se debería utilizar porosidad de mercurio o adsorción de nitrógeno).

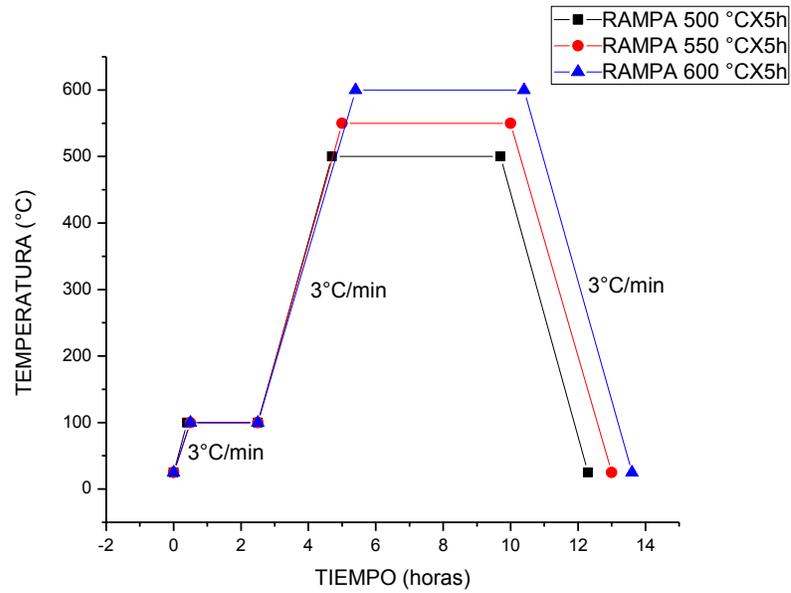


Figura 3.13. Cronogramas de calentamiento utilizados para sinterizar las piezas cerámicas

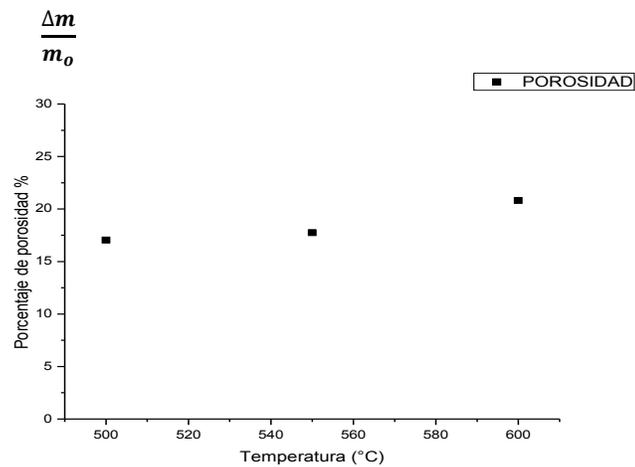


Figura 3.14. Porcentaje de porosidad de las piezas variando la temperatura de sinterización

La figura 3.14 muestra que el “porcentaje de porosidad” en las muestras, para las temperaturas de sinterización, no varía mucho permaneciendo constante en este rango de temperatura; el valor obtenido con este procedimiento indica que el porcentaje de porosidad, promedio, fue de aproximadamente 20%.

Para tener información más completa de los cambios que presentaban las piezas debido a los tratamientos térmicos a que fueron sometidas, se realizaron análisis de pérdida de peso y contracción de las mismas. Los resultados de estos ensayos se muestran en la figura 3.15.

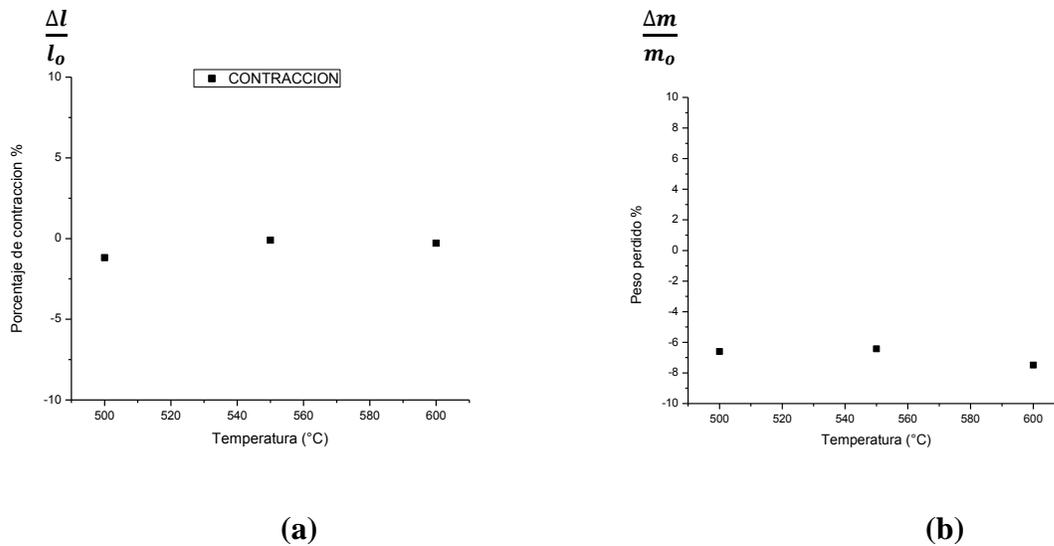


Figura 3.15. Graficas del porcentaje de contracción (a) y pérdida de peso (b) respecto a la temperatura de sinterización

Para obtener los valores de contracción de las piezas, se utilizaron los valores del diámetro de las piezas, en verde después del proceso de sinterización; de igual forma para el peso perdido donde se determinó el peso de cada pieza, en verde y al final de la sinterización. Los resultados de estos ensayos indican que tanto el porcentaje de contracción como el peso perdido permanecen constantes en el rango de temperatura estudiado (figura 3.15), lo que reafirma lo obtenido en el ensayo de porosidad puesto que al no variar la porosidad, de forma significativa, no se produciría una contracción apreciable.

Con base en los ensayos realizados, y utilizando las piezas empleadas para la realización de los mismos, se midió el espesor de pared de las mismas, sinterizadas a 550°C obteniéndose los valores indicados en la tabla 3.3. Hay que tener presente que los cálculos se obtuvieron realizando un promedio de las medidas de espesor realizadas a distintas piezas obtenidas para intervalos de tiempo iguales de permanencia de la barbotina en el molde.

Tabla 3.3. Espesor de pared obtenido para las piezas que se conformaron con barbotinas que permanecieron diferentes intervalos de tiempo en contacto con el molde y que fueron sinterizadas a 550°C durante 5

Tiempo (min)	Tamaño de Pared (mm)
1	0,98
2	1,05
3	1,15
4	1,32
5	1,42
6	1,83

La tabla 3.3 indica que, a pesar de que el intervalo de tiempo de conformación de pared de cada pieza fue de 1 minuto, en cada intervalo se aprecia un cambio finito, no tan abrupto, del espesor de pared lo que permitiría controlar, con mayor precisión, el tamaño de la pieza y poder garantizar reproducibilidad en el tamaño y espesor del objeto o pieza a conformar. En la figura 3.16 se muestra una pieza cilíndrica terminada y sinterizada a 550°C (5 horas), así como también pastillas conformadas en verde y sinterizadas.



Figura 3.16. (a) Pieza cerámica obtenida por colado, sinterizada a 550°C durante 5 horas, y (b) pastillas en verde y sinterizadas a 550°C (5 horas)

3.3. ADICIÓN DE TiO_2 A LAS PIEZAS CERÁMICAS

3.3.1 Características del TiO_2 y su efecto foto degradante

El dióxido de titanio, TiO_2 es un catalizador eficaz en los procesos de fotocatalisis para el tratamiento de aguas contaminadas, ya que degrada moléculas orgánicas [9]. En este trabajo se utilizó TiO_2 comercial fabricado por Across, y se incorporó a la materia prima durante la obtención de la barbotina con la que se conformaron las piezas cerámicas.

El titanio es el noveno elemento más abundante de la corteza terrestre. En su forma más estable como óxido, puede encontrarse, principalmente, en tres formas cristalinas diferentes: brookita, rutilo y anatasa. Desde el punto de vista coloidal, los más empleados son las dos últimas y en este trabajo se usó la anatasa ya que presenta actividad fotocatalítica importante [9].

La adición de TiO_2 se realizó en la etapa de formación de la barbotina, teniendo en cuenta que ya se habían definido las cantidades de defloculante, arcilla y agua necesarias para conformar una barbotina estable (numeral 2.4). Sin embargo, la introducción del 1% y 3% de TiO_2 se hizo considerando la cantidad de sólido previamente usado, 102,3 gr de sólido o arcilla, por lo que el 0,1023 gr, que da el 1% de TiO_2 , el 0,3060 gr, 3% de TiO_2 se le resto a

la cantidad total de sólido; en otras palabras, se trabajó nuevamente con una cantidad total de sólido de 102,3 gr pero considerando la arcilla y los porcentajes correspondientes de TiO_2 .

Con el sólido conformado con TiO_2 y arcilla se procedió a obtener la barbotina. A esta barbotina se le realizaron los ensayos reológicos procediendo de la misma forma que se hizo con la barbotina obtenida en el numeral 2.4 de este documento. Una vez obtenida la barbotina se conformaron piezas cerámicas utilizando la misma metodología mencionada en el ítem 3.2.

Una vez preparada la barbotina se realizaron varias medidas con el viscosímetro Brookfield LVF para determinar la viscosidad promedio de las nuevas barbotinas obteniéndose una viscosidad, para la barbotina con 1% de TiO_2 , de aproximadamente 7000 cP, y para la de 3% de TiO_2 una viscosidad aproximada de 5500 cP. Estos resultados indican que la viscosidad de la barbotina bajo al aumentar la concentración de TiO_2 , tomando como referencia que la viscosidad para la barbotina sin TiO_2 era de 8286.6 cP, aproximadamente. Debido a la disminución de la viscosidad, se observó una mayor fluidez, de la barbotina y un secado más rápido de las piezas.

A las nuevas barbotinas que contienen TiO_2 (1 y 3%), se les realizaron también los análisis reológicos correspondientes en el laboratorio de reología de la Universidad del Cauca. Los resultados obtenidos se indican en las figuras 3.17 y 3.18. En la figura 3.17 se muestran las curvas de flujo, esfuerzo de cizalla (τ) contra velocidad de Cizalla ($\dot{\gamma}$), para las barbotinas que contienen 1% y 3% de TiO_2 . Se puede observar que el comportamiento de las barbotinas, tanto para 1% como 3% de TiO_2 , es igual en todos los intervalos de velocidad de Cizalla. En el intervalo inicial hasta cerca de una velocidad de cizalla de 80 s^{-1} , se ve que las barbotinas se comportaban como un fluido dilatante. Las barbotinas cambiaron su comportamiento entre 80 s^{-1} y 110 s^{-1} , donde se comportaron como fluidos pseudoplásticos, y al final, en el intervalo entre 110 s^{-1} y 140 s^{-1} , nuevamente se comportaron como fluidos dilatantes. Al disminuir continuamente la velocidad de Cizalla, como se muestra en la figura 3.17, se aprecia que el fluido presentó una leve tixotropía y es considerado este comportamiento donde sí se presentó una diferencia entre la barbotina con 1% y 3% de adición de TiO_2 : para la barbotina con 1% de TiO_2 su tixotropía es un poco menor que para la de 3% de TiO_2 , pero no en gran consideración.

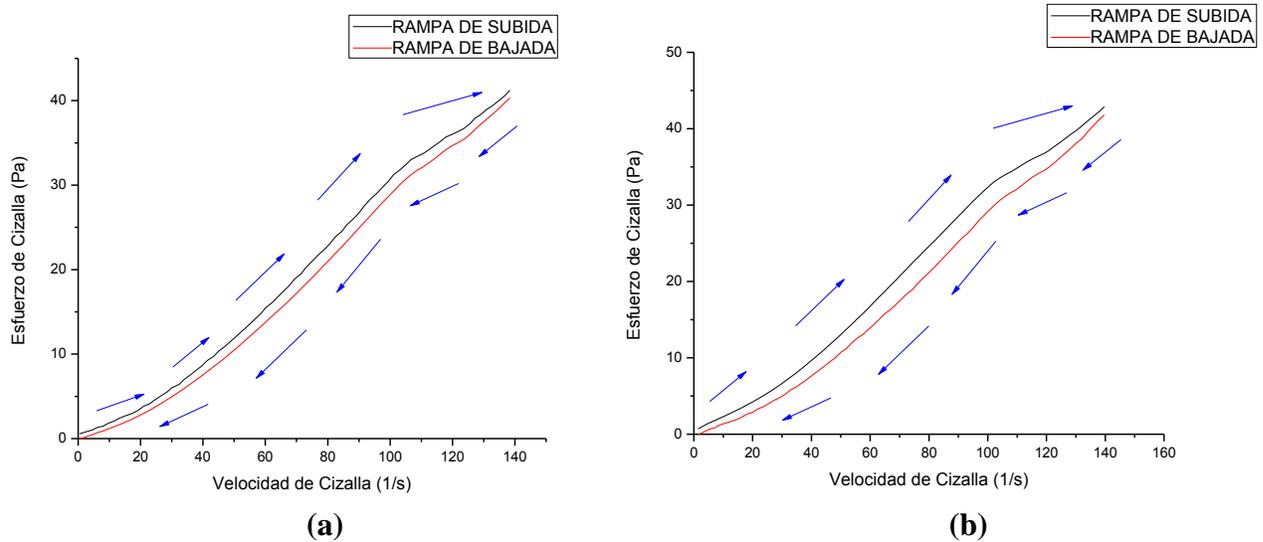


Figura 3.17. Curvas de flujo correspondientes a barbotinas conformadas con 62% en sólidos y que contienen: (a) 1% de TiO_2 y (b) 3% de TiO_2

En la figura 3.17 se muestran las Curvas de Viscosidad en las cuales se observa que en el intervalo de 0 a 20 s^{-1} el fluido se comportó plásticamente. En los siguientes intervalos el fluido se comportó de manera similar tanto al aumentar la velocidad de Cizalla como al reducirla. En el intervalo entre 20 y 110 s^{-1} el fluido se comportó como fluido dilatante mientras que en el intervalo 110 a 120 s^{-1} nuevamente mostró características pseudoplásticas y finalmente, en el intervalo de 120 a 140 s^{-1} las características del fluido fueron nuevamente de fluido dilatante. Este comportamiento lo presento tanto la barbotina estable con un 1% de TiO_2 así como la que contenía 3% TiO_2 .

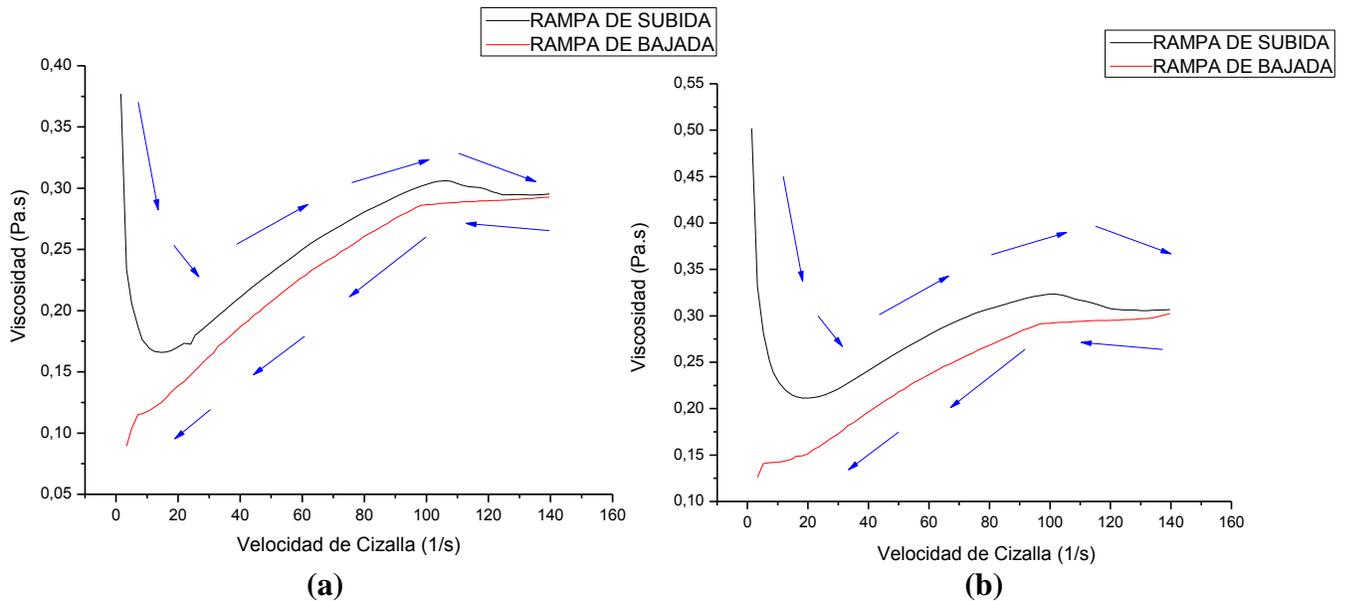


Figura 3.18. Curvas de viscosidad para barbotinas conformadas con 62% en sólidos y que contienen: (a) 1% de TiO_2 y (b) 3% de TiO_2

Con estas barbotinas se conformaron pastillas y piezas para analizar contracción y porosidad de las mismas en un rango de temperatura entre 500 y 600 °C.

Para la obtención de los valores de contracción de las nuevas piezas conformadas se utilizó la metodología ya indicada en el numeral 3.2.4, tanto para la adición de 1% como 3% de TiO₂. Los valores son promedios obtenidos de estos ensayos indican que el porcentaje de contracción permanece constante por lo que no hay una reducción muy apreciable de las piezas después del tratamiento térmico, tanto para la adición de 1% como del 3% de TiO₂. Esto reafirma los resultados que se obtuvieron de porosidad: aproximadamente del 17,2% para las piezas con 1% de adición de TiO₂ y 17,7% para las que contenían el 3% de TiO₂.

Las piezas cilíndricas a utilizar con adición de TiO₂, para determinar su funcionalidad como filtro, presentaron valores de espesor de pared muy parecidos a las piezas conformadas sin TiO₂, tabla 3.3, este resultado es muy interesante, ya que el porcentaje de TiO₂ adicionado no cambió las propiedades de tamaño y espesor de pared de las piezas conformadas. La tabla 3.4 indica los valores de espesor de pared para muestras obtenidas considerando distintos tiempos de permanencia de la barbotina en el molde y que fueron sinterizadas a 550°C durante 5 horas.

Tabla 3.4. *Espesor de pared de piezas sinterizadas a 550°C durante 5 horas y que fueron conformadas de barbotinas que estuvieron en contacto con el molde durante diferentes intervalos de tiempo, entre 1 y 6 minutos.*

Tiempo (min)	Tamaño de Pared (mm)
1	1
2	1,06
3	1,16
4	1,33
5	1,44
6	1,82

3.4. CONCLUSIONES

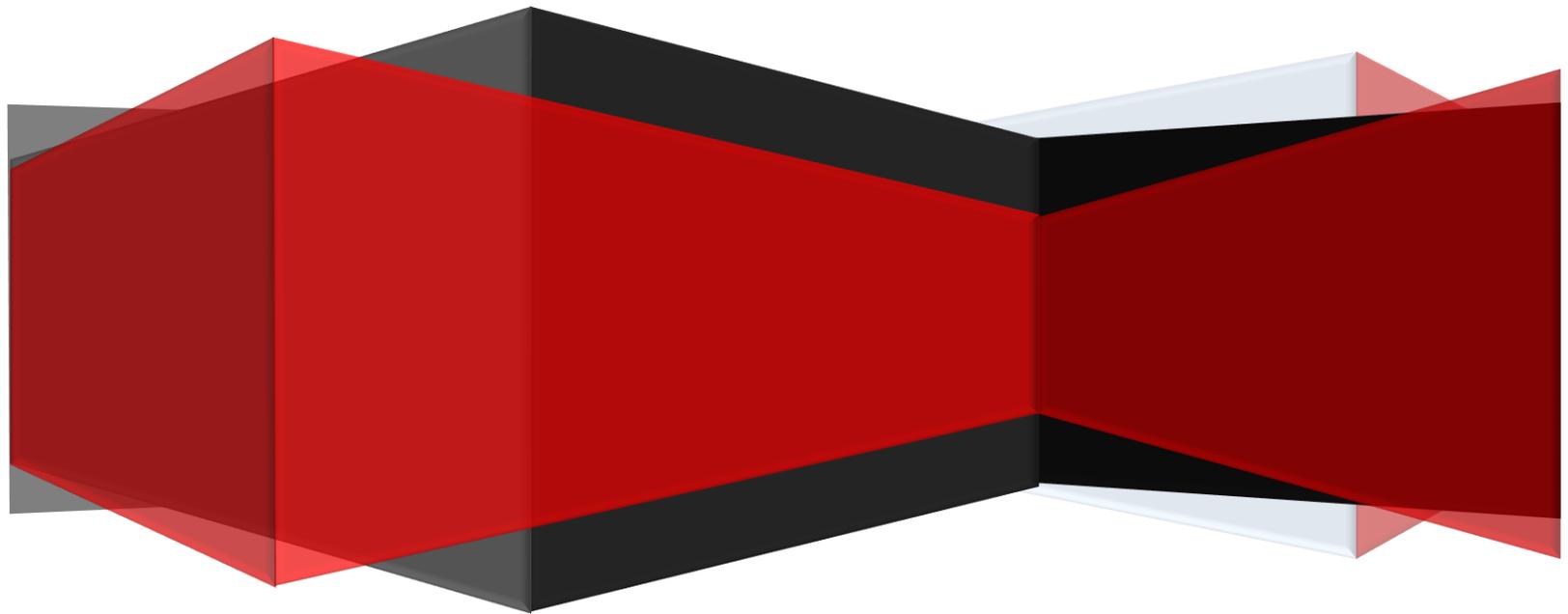
- Se conformaron adecuadas piezas cerámicas utilizando el método de colado en molde, usando barbotinas que contenían aproximadamente un 62% en sólidos: unas con solo arcilla y otras con arcilla y diferentes porcentajes de TiO_2 (1 y 3 %).
- A través del estudio reológico se determinó que las barbotinas se comportaban como fluidos plástico, pseudoplástico y dilatante, tanto aquellas que solo contenían arcilla como las que se les adiciono TiO_2 . Ellas presentaron, además, una leve tixotropía y las barbotinas que contenían TiO_2 presentaron una menor viscosidad. Esta menor viscosidad, por la adición de dióxido de Titanio, propicio una mejor fluidez de la barbotina y mejoro las condiciones de vaciado, disminuyendo las dificultades en la conformación de las piezas. Los valores de viscosidad obtenidos, para las diferentes barbotinas estables estudiadas, fueron: aproximadamente 8287 cP, para la que contenía solo arcilla; ~7000 cP, para aquella con un 1% de TiO_2 , y ~5500 cP, con 3% de TiO_2 .
- Para una buena conformación y secado de las piezas en el vaciado, se usó yeso tipo I, tanto por su porosidad como por la facilidad para el desmolde de las piezas. El tiempo que se mantuvo en contacto la barbotina con el molde fue de 1 a 6 minutos, lo que permitió obtener un espesor de pared aproximado de 0.991, 1.151, 1.215, 1.348, 1.44 y 1.86 mm, para tiempos de 1 a 6 minutos respectivamente, destacando que estas aproximaciones del espesor se obtenía tanto para piezas conformadas con arcilla sola, como también para piezas conformadas y adición de 1 y 3% de TiO_2 .
- Las piezas en verde fueron secadas durante 2 días, en un ambiente controlado de humedad (desecador), y luego se sinterizaron a 550°C , durante 5 horas, obteniéndose piezas que presentaron las siguientes características: las piezas con solo arcilla tenían un porcentaje de porosidad de ~20%, un espesor de pared de aproximadamente 0.98, 1.05, 1.15, 1.32, 1.42, 1.83 mm para tiempo de espesor de pared de 1 a 6 minutos respectivamente y experimento una contracción de ~0.1%, estos valores obtenidos tanto de espesor, porcentaje de porosidad y contracción son tanto para piezas con arcilla sola como también para piezas conformadas con adición de TiO_2 (1 y 3%) ya que con la adición de TiO_2 estos parámetros no se vieron afectados en las piezas. En general, bajo las condiciones determinadas para el secado y sinterización de las piezas, se obtuvieron piezas con pocas fisuras evidentes y con una adecuada densificación, lo que le propicio a los filtros una adecuada resistencia mecánica.

3.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Dr Juan A. Reyes.”Cerámica Industrial: Producción de Pavimento y revestimiento Cerámico”. Universidad de Alicante Departamento de Ingeniería Química Facultad de Ciencias
- [2] I.A. Aksay, F.F. Lange, B.I. Davis. “Uniformity of Al₂O₃/ZrO₂ Composites by Colloidal Filtration”, J. Am. Ceram. Soc. 60 [10] C190-C192 (1983).
- [3] R. Moreno, C.A. Gutiérrez. “Tape Casting Technology: Role of Particle Pair Potentials”, pp. 611-22 en “9th. CIMTEC-World Ceramic Congress. Ceramics Getting into the 2000`s-Part B”. Ed. P. Vincenzini, Techna Srl., Faenza (Italia) 1999.
- [4]. R. Moreno, “Tendencias en el conformado de suspensiones cerámicas” Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC, 28500 Arganda del Rey, Madrid (2000)
- [5] R.G. Horn. “Surface Forces and Their Action in Ceramic Materials”, J. Am. Ceram. Soc, 1117-1135 (1990).
- [6] E. Xavier. Ponencia “*Introducción al comportamiento de las pastas cerámicas*”. Disponible en <http://www.cnpml.org/html/memorias.asp>. Consultado el 3 de octubre de 2006.
- [7] Roberto Moreno Segura. Proyecto Final de Carrera ‘Estudio y preparación de barbotinas de cerámicas técnicas avanzadas oxídicas mediante el molino de atrición’, Universidad Autónoma de Barcelona (2007)
- [8] Norma Técnica Colombiana NTC 4321-3. Método para determinar porosidad por absorción de agua en cerámicos. (1998).
- [9] Pilar Fernández Ibáñez, tesis doctoral, “propiedades coloidales de partículas de TiO₂: aplicación al tratamiento foto catalítico solar de aguas”, departamento de física aplicada Universidad de Granada (2003)

CAPITULO 4

PURIFICACIÓN DE AGUAS RESIDUALES



En este capítulo se indican los resultados del filtrado del suero proveniente de una industria láctea local después de su paso a través de las piezas conformadas con arcilla del municipio de Villa Rica, sin y con adición de TiO_2 . Debido a la cantidad de muestra utilizada y la obtención de pocos mililitros, no fue posible realizar los análisis cuantitativos tradicionales para determinar la calidad del líquido filtrado, por lo que se recurrió a la espectroscopia IR y concretamente al análisis por área integrada de las bandas asociadas a la lactosa y proteínas, así como también a la variación de pH que experimento el líquido filtrado.

4.1 MÉTODOS DE PURIFICACIÓN DE AGUAS

4.1.1 Purificación de aguas residuales

El agua posee un conjunto de propiedades que la hacen única, además de ser abundante, lo que le confiere una gran importancia en el ciclo biológico del planeta. Esta puede ser considerada como un recurso renovable cuando se controla cuidadosamente su uso, tratamiento, liberación y circulación, por lo tanto para mantenerla de esta manera hay que dar solución a cada uno de los factores que lleven a hacer del agua un recurso no apto para el consumo.

Dada la importancia del agua en el ciclo biológico del planeta, su calidad es uno de los principales requerimientos y problema a solucionar y gracias a los estudios realizados se sabe que algunos factores que causan la contaminación de este vital líquido son: agentes patógenos, desechos que requieren oxígeno, sustancias químicas, así como, también, sedimentos o materiales suspendidos, sustancias radioactivas y hasta el calor, entre otros [1].

Considerando la presencia de estos contaminantes, se han ideado mecanismos que permiten su control. A pesar de que nuestro país posee una gran riqueza hídrica, se reporta gran cantidad de aguas contaminadas, como consecuencia de los desechos de las industrias, el uso excesivo de agroquímicos, la falta de tratamiento de aguas negras y la erosión de suelos por la deforestación. Esto ha llevado a recurrir a diferentes técnicas de purificación del agua, en las que frecuentemente se utilizan filtros los cuales permiten el paso del fluido a través de él pero retiene las partículas sólidas. En ocasiones interesa recoger el fluido, en otras las partículas sólidas y, en algunos casos, ambas cosas. Algunas técnicas de filtrado emplean diversos materiales para separar las diferentes partículas presentes en el agua dejando pasar el agua “limpia” y reteniendo algunos contaminantes o partículas que causan deterioro. Por ejemplo, uno de los filtros más usados consta de un tanque en el cual se deja reposar el agua hasta que los sedimentos reposen en el fondo y el agua pasa por la superficie del tanque. Para obtener agua más pura es necesario eliminar no solo los sólidos en suspensión sino también las moléculas, lo que requiere de tratamientos químicos posteriores o del uso de membranas, materiales mesoporosos, que permitan la eliminación de estas moléculas.

4.1.2 Métodos convencionales de desinfección

Desinfección con cloro.

La cloración es uno de los métodos más rápidos, económicos y eficaces para la desinfección del agua, los productos que se utilizan habitualmente son: cloro gaseoso, hipoclorito sódico, hipoclorito cálcico, que se aplican para la eliminación de la gran mayoría de los microorganismos. Suelen utilizarse según la concentración de cloro que haya en cada uno de estos productos, pero tres gotas por litro suelen ser suficientes [2].

Desinfección con plata iónica.

La plata iónica está constituida por iones, es decir, átomos que han perdido un electrón quedando con una carga positiva. Para ser eficaces, los iones de plata deben interactuar con el microorganismo y penetrar en él. La plata se introduce en el interior de la célula del microorganismo a través de unos transportadores de metales presentes en su membrana, compitiendo con ellos por los lugares de captación (figura 4.1).

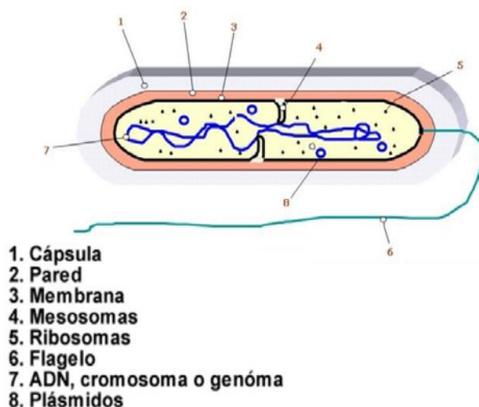


Figura 4.1. Estructura de una bacteria [4]

Actúan interfiriendo en la permeabilidad gaseosa de la membrana (respiración celular) y una vez en el interior de la célula, alteran su sistema enzimático, inhibiendo su metabolismo y producción de energía y modificando su material genético. El resultado es que el microorganismo pierde rápidamente toda la capacidad de crecer y reproducirse [3].

Una de las ventajas de la plata es que constituye un antimicrobiano de amplio espectro. La plata iónica destruye las bacterias, hongos, virus y protozoos, aunque es menos activa frente a microorganismos más resistentes, como las esporas. De esta manera se evita el desarrollo de microorganismos patógenos como Salmonella, Legionella, Escherichia coli y Staphylococcus aureus, entre otros. Los expertos señalan que las células de los mamíferos no

son afectadas por la plata debido a que sus paredes celulares protectoras bloquean la entrada en ellas de iones grandes como la plata [4].

Purificación por ósmosis inversa.

El proceso de ósmosis inversa utiliza una membrana semipermeable que separa y elimina del agua sólidos, sustancias orgánicas, virus y bacterias disueltas en el agua; puede eliminar alrededor de 95% de los sólidos disueltos totales (SDT) y 99% de todas las bacterias. Las membranas sólo dejan pasar las moléculas de agua atrapando, incluso, las sales disueltas. Por cada litro que entra a un sistema de ósmosis inversa, se obtienen 500 mL de agua de la más alta calidad; sin embargo deben desecharse los otros 500 mL que contienen los SDT. Durante la operación, la misma agua limpia la membrana lo que reduce los gastos [5].

Un equipo de filtración por ósmosis inversa incluye un filtro de sedimentación, uno de carbón activado, una membrana, una lámpara de rayos UV y dos postfiltros.

Otros métodos de purificación son: Desinfección por ebullición, purificación por ozono, desinfección por rayos ultravioleta (UV), entre otros.

4.1.3 Purificación de aguas residuales de la industria láctea

Composición de las aguas residuales de la industria láctea.

La variedad de productos y los métodos de producción hace que las aguas residuales, de la industria láctea, tengan características muy variables ya que, según el producto que se elabore, el proceso afecta considerablemente la carga contaminante.

Por lo general, los efluentes que más contaminación provocan, si no tienen un posterior aprovechamiento, son los sueros los cuales contienen gran cantidad de lactosa y proteínas del suero lácteo. Es aconsejable que estos sueros no sean vertidos de forma directa al cauce o a la depuradora, pues provocarían un enorme incremento de la DBO (cantidad de oxígeno requerido para la respiración de los microorganismos responsables de la estabilización (oxidación) de la materia orgánica, a través de su actividad metabólica en medio aeróbico).

En la producción de mantequilla, por ejemplo, el suero es rico en lactosa y proteína pero pobre en sustancias grasas; en el caso de la mantequilla, el valor contaminante es muy alto, entre 60000.00 mg/l - 70000.00 mg/l del DBO [6].

En plantas procesadoras de queso y natilla, las mediciones de los residuos son en promedio: DBO 12095.00 mg/l, DQO (medida de la materia carbonosa contenida en los diferentes tipos de materia orgánica presentes en las aguas residuales) 17278.00 mg/l, SS (sólidos en suspensión) 9800.00 mg/l y ST (sólidos totales) 12400.00 mg/l [6].

Métodos convencionales de purificación

Los principales tipos de tratamientos que se hacen a los efluentes de las fábricas de lácteos se pueden clasificar a grandes rasgos como: físicos, químicos y biológicos [7].

➤ *Tratamientos físicos:*

- Tamizado: para eliminar los sólidos gruesos antes de la entrada a la planta depuradora.
- Tanques de sedimentación: se suelen emplear para aquellas industrias lácteas que generen una gran cantidad de sólidos en suspensión.
- Homogeneización y neutralización: este proceso suele ser imprescindible en la industria láctea ya que al generarse durante el lavado aguas muy ácidas o muy alcalinas, éstas podrían provocar un vertido que impidiese cualquier tratamiento biológico posterior, además de incumplir los requerimientos legales. Por ello se suelen instalar tanques de tiempo de retención grande en los cuales se mezclan las aguas ácidas y alcalinas, procedentes de la factoría, produciéndose una neutralización natural. En ocasiones esto no es suficiente para neutralizar los vertidos, por lo que se suelen emplear sistemas automáticos de adición de ácido o álcali en función del pH del efluente

➤ *Tratamiento Químico:* Son todos aquellos procesos en los que la eliminación de los contaminantes, presentes en el agua residual, se lleva a cabo mediante la adición de reactivos químicos, o bien mediante las propiedades químicas de diversos compuestos. Algunas de las operaciones químicas son [6]:

- Coagulación-floculación: proceso de agregación de las pequeñas partículas usando agentes coagulantes y floculantes (sales de hierro, aluminio, polielectrolitos, etc.).
- Precipitación química: proceso que busca la eliminación de los metales pesados haciéndolos insolubles con la adición de lechada de cal, hidróxido sódico u otros precipitantes que incrementan el pH.
- Oxidación-reducción: utilizando oxidantes como el peróxido de hidrógeno, el ozono, el cloro, permanganato potásico o reductores como el sulfito sódico.
- Reducción electrolítica: donde se favorece la deposición del contaminante en un electrodo que se usa para recuperar elementos valiosos.
- Intercambio iónico: se utilizan resinas que intercambian iones y se usa para ajustar la dureza al agua.

- Osmosis inversa: haciendo pasar al agua a través de membranas semipermeables que retienen los contaminantes disueltos
- *Tratamiento Biológico:* Este tipo de tratamiento se realiza utilizando bacterias que digieren la materia orgánica presente en los fluidos residuales. Las sustancias que existen en el líquido residual se utilizan como nutrientes para dichos microorganismos. Estos nutrientes se convierten a tejido celular produciéndose diversos gases. Los flóculos que se forman, por agregación de microorganismos, son separados en forma de lodos.

Los tejidos celulares formados son ligeramente más pesados que el agua y por tanto la separación se hace por sedimentación y decantación. Si estos excedentes no se eliminan, el agua se vuelve a recontaminar.

Los principales procesos biológicos según el tipo de microorganismos, se clasifican como aeróbicos y/o anaeróbicos tal que los procesos aeróbicos requieren de la presencia de oxígeno y en los anaeróbicos no. Algunas de las operaciones biológicas más frecuentes son [6]:

- Lodos activos: en este proceso se añade agua con microorganismos a las aguas residuales en condiciones aerobias (burbujeo de aire o agitación de las aguas).
- Filtros bacterianos: en ellos los microorganismos están fijos en un soporte sobre el que fluyen las aguas a depurar. Se introduce oxígeno suficiente para asegurar que el proceso sea aerobio.
- Biodiscos: es un proceso intermedio entre los anteriores. Grandes discos, dentro de una mezcla de agua residual con microorganismos, facilitan la fijación y el trabajo de los microorganismos.
- Lagunas aireadas: en ellas se realiza el proceso biológico utilizando lagunas de grandes extensiones.
- Degradación anaerobia: estos son procesos con microorganismos que no necesitan oxígeno para su metabolismo.

Recientemente, con el fin darle solución al problema de la contaminación provocada por una industria láctea situada en Boudouaou (40 km de Argelia), se empleó la técnica de ultrafiltración para tratar los efluentes rechazados por la factoría [8]. Para ello se utilizó un filtro conformado con una arcilla local (80% de atapulgita y una mezcla de calcita, cuarzo y dolomita). Después de realizarle un tratamiento a la arcilla a diferentes temperaturas, se le agregaron agentes aglutinantes y plastificantes para

aumentar su capacidad de deformación. La anterior mezcla se sinterizó a diferentes temperaturas obteniendo una porosidad óptima para realizar la microfiltración. Adicionalmente, se conformó una membrana de ultrafiltración de TiO₂ por el método sol-gel, obteniéndose una membrana de 5 mm de diámetro interno y un diámetro promedio de poro de 42 nm.

Con esta disposición filtro-membrana, se realizaron experimentos de ultrafiltración de los efluentes de interés y se observó una mejor recuperación del suero de leche, mientras que las sales minerales se transfirieron más en el permeado. Los resultados obtenidos, en cuanto a la DQO (demanda química de oxígeno) y DBO (demanda biológica de oxígeno), indican una reducción de estos dos parámetros debido a la mayor capacidad de adsorción, obteniéndose un agua pura con DBO de 90 y DQO de 62 [8].

Concretamente para el presente trabajo de investigación, se tomaron muestras de suero de la fábrica “Lácteos Colombia”, Popayán, y se les realizaron estudios de densidad, materia grasa, acidez y proteínas, tanto a la muestra de suero lácteo puro como a una disolución de 60-40% suero-agua; los resultados obtenidos para estos análisis se indican en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Análisis de densidad, materia grasa, acidez y proteína del suero que se origina en el proceso normal de producción en la empresa “Lácteos Colombia”, Popayán.

Muestra:		Suero de Leche	
Análisis Realizado:		Densidad, Materia Grasa, Acidez y Proteína	
		SUERO DE LECHE	
ANÁLISIS	Entero	Dilución 60:100	
Densidad	1.0247 ± 0.0016	1.0083 ± 0.0007	
Proteína (%) (F=6.25)	0.73 ± 0.11	0.44 ± 0.11	
Ácido Láctico (%)	0.37 ± 0.02	0.22 ± 0.02	
Grasa (%)*	< 0.1%	<0.1%	

Al diluir la muestra de suero en agua se puede ver que los valores de densidad, proteína y ácido láctico disminuyen, en un porcentaje mayor para las proteínas que ácido láctico (tabla 4.1).

Para realizar el estudio de filtración, en el presente proyecto, se utilizó la disolución en este porcentaje indicado (60:40 suero-agua), debido a que el suero entero generó una capa, en forma de nata en el fondo del filtro lo que impedía el paso del líquido, dificultando el proceso.

En la figura 4.2 se indican los espectros IR correspondientes a una muestra de suero entero (figura 4.2 (a)) y la del suero diluido en la proporción mencionada (figura 4.2 (b)), donde se tomó un segmento del mismo que es el que presenta mayor interés: entre 1500- 1000 cm^{-1} , donde se ubican las bandas características del espectro de la leche: lactosa (950-1200 cm^{-1}) relacionadas con grupos OH, y las proteínas (característica de los enlaces peptídicos (1200-1700 cm^{-1})) [9]

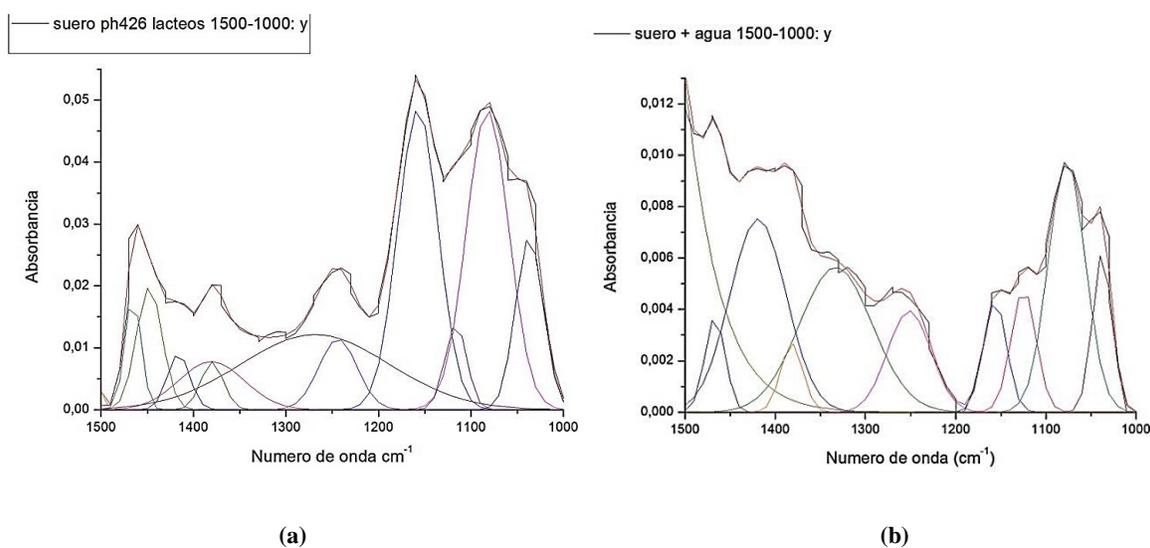


Figura 4.2. Espectros infrarrojos correspondientes al suero entero (a) y al suero diluido (b).

Observando los espectros IR de la figura 4.2 son evidentes los cambios en el mismo al adicionar el agua, afectando tanto a la lactosa como a las proteínas presentes en el suero.

4.2 USO DE FILTROS EN LA ELIMINACION DE CONTAMINANTES ORGANICOS

4.2.1 Filtros de cerámica.

Estos filtros separan la materia sólida del líquido, gracias a que tienen un poro muy fino; en otras palabras, ellos retienen partículas o especies químicas muy pequeñas.

Un inconveniente que presentan estos filtros es que se pueden desarrollar en ellos colonias de microorganismos los cuales es necesario eliminar.

El filtro más sencillo, actualmente utilizado, está formado por una barra de cerámica cubierta por un cilindro metálico que se adapta al grifo y proporciona unos 60 litros diarios (flujo de agua bajo). Si se le da un mantenimiento adecuado, puede tener una duración de, al menos, 5 años.

4.2.2 Filtro de carbón activado.

En este sistema, el agua pasa por un filtro de carbón activado que contiene millones de agujeros microscópicos que capturan y rompen las moléculas de los contaminantes. Este método es muy eficaz para eliminar el cloro, el mal olor, los sabores desagradables y los sólidos pesados en el agua. También retiene algunos contaminantes orgánicos, como insecticidas, pesticidas y herbicidas.

El riesgo que tienen los filtros de carbón activado es que pueden saturarse y contaminarse con microorganismos (deben cambiarse cada cinco meses) y si no se cuenta con un sistema de desinfección colocado después del filtro (como luz UV, plata iónica, etcétera), el agua ya no es segura para beber [10].

Específicamente las piezas utilizadas en este trabajo como filtros para tratar las aguas residuales de la fábrica de productos lácteos “Lácteos Colombia” fueron conformadas utilizando de la muestra 1, arcilla extraída del municipio de villa rica (ver tabla 1.1), conformados por el método de colado de barbotina (numerales 2.5 y 3.2) y sinterizados a varias temperaturas (ver numeral 3.2), con el fin de establecer un buen tamaño de poro que permita el filtrado. Adicionalmente se adiciono a la arcilla TiO_2 (ítem 3.3) para aprovechar la propiedad fotodegradante, sobre moléculas orgánicas, que presenta este oxido, y poder obtener mejores resultados en las características del agua filtrada.

4.3 MÉTODO DE FOTODEGRADACIÓN

La fotodegradación es la transformación fotoquímica de una molécula en otras, usualmente de menor peso molecular. Las transformaciones fotoquímicas son las reacciones químicas propiciadas por la absorción de la radiación ultravioleta (UV), visible (VIS) o infrarroja (IR); estas transformaciones, normalmente, son de fotoadición, fotocicloadición, fotoeliminación, fotoisomerización, etc.

Es una reacción química que se produce bajo la influencia de la luz, puede tener lugar en la atmosfera, en la superficie del suelo y del agua. Uno de los factores que condicionan este proceso es la intensidad de la radiación UV que, a su vez, depende de la época del año, hora del día, latitud, altura sobre el nivel del mar, etc.

Las reacciones fotoquímicas juegan un papel muy importante en el medioambiente. La activación fotoquímica es la principal fuerza conductora de la transformación de sustancias

en la atmosfera y permite la degradación de compuestos que no se biodegradan de un modo eficaz en el agua.

La posibilidad de fotodegradación, de un compuesto orgánico en el medioambiente, depende del grado de solapamiento entre su espectro de absorción UV/VIS y el espectro de emisión de la luz del sol. Los diferentes efectos de la irradiación UV incluyen transformación de compuestos orgánicos en otras sustancias, ya sea por rotura de enlaces químicos e incluso la degradación completa de las sustancias orgánicas. Además, la radiación UV induce la disociación de compuestos con oxígeno y la formación de radicales altamente reactivos que son capaces de degradar contaminantes orgánicos (fotodegradación indirecta) [11].

Fotodegradación utilizando Dióxido de Titanio (TiO_2)

La fotodegradación permite limpiar el agua y la atmósfera de metales y/o materiales orgánicos, al romper los enlaces de las especies moleculares mediante luz y óxido de titanio [12].

El procedimiento genera una reacción química entre la molécula nociva, el óxido de titanio y la luz en la que participan radicales libres OH y el superóxido O_2^- , que son especies altamente reactivas.

Con la asistencia de radiación ultravioleta (UV), y eventualmente de la radiación solar, el óxido de titanio actúa sobre los contaminantes y provoca que sus moléculas se rompan; al fragmentarse las moléculas dejan de ser perjudiciales y se convierten en compuestos inocuos.

El óxido de titanio es un material semiconductor que presenta una brecha de energía ancha (~3.2 eV para la anatasa), lo que permite, bajo la radiación UV, la generación de pares electrón-hueco. La migración independiente de estos pares hacia la superficie del óxido de titanio, si se evita su recombinación, ocasiona la aparición de centros reductores y oxidantes, que a su vez, interactúan en el elemento contaminado a través de los radicales OH y el O_2^- . El contacto de la molécula con los radicales libres produce fenómenos de transferencia electrónica, lo cual debilita los diversos enlaces hasta romper la molécula del contaminante.

Una vez que se fragmenta el compuesto, o la molécula orgánica, se logra que ya no sea dañino y se facilita su eliminación; si es agua contaminada obtendríamos agua tratada por fotocatalisis, consumible sin riesgos para la salud.

La purificación de aguas por fotocatalisis ya es usada en algunos lugares, como en Almería-España, donde tratan grandes cantidades de aguas contaminadas. Con este proceso físico es posible contribuir en la solución de problemas ambientales y de salubridad [12].

4.4 FUNCIONALIDAD DE LAS PIEZAS SINTERIZADAS

Características de las piezas

Las piezas conformadas (numeral 3.2) fueron sometidas a tres diferentes temperaturas 500°C, 550°C y 600°C con el fin de extraer el agua y darle una mayor consistencia a través de su sinterización, permitiendo la formación de poros en la estructura interna del material; dependiendo de la temperatura de sinterización, a la que se someta la pieza, la porosidad cambia. Si la temperatura sobrepasa los 850°C, el cuarzo comienza a fundirse y el líquido llenaría los poros eliminándolos, efecto que alteraría la estructura de poros que contiene la pieza, reduciendo su capacidad filtrante.

Se realizaron pruebas de filtrado con piezas obtenidas a cada una de las temperaturas de sinterización con el fin de determinar la temperatura más apta para este proceso y que permita el mejor paso del suero diluido a través del filtro (figuras 4.3 (a) y 4.3 (b))

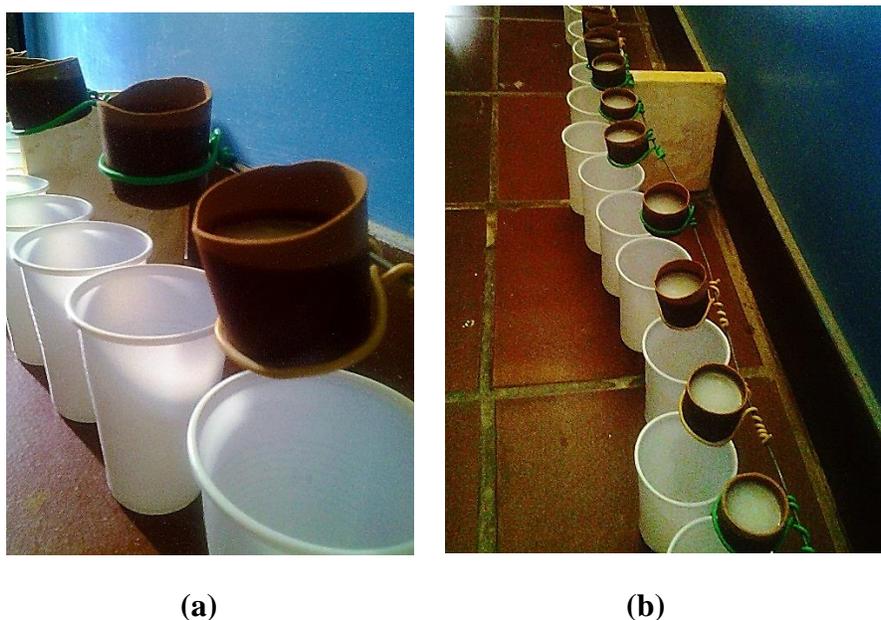


Figura 4.3. Disposición del filtrado por gravedad utilizando piezas sinterizadas a 500, 550 y 600°C, con diferente tamaño de pared.

En la figura 4.3 se observa la disposición de las piezas para estudiar el filtrado, por el método de gravedad, donde se permite que el filtro se permee y se facilite el paso del suero diluido, sin ningún tipo de presión adicional. Así se seleccionó el filtro que permitió el mayor paso de la dilución considerando la temperatura a la que fue sinterizada la pieza y su tamaño de pared (ver tablas 3.1 y 3.4).

Utilizando este procedimiento fueron seleccionados los filtros sinterizados a 550°C con un tamaño de pared de 1,32 mm (para 4 minutos de contacto de la barbotina con el molde) y 1,43 mm (5 min) quienes cumplieron con las características requeridas; aunque estas piezas

no permitieron obtener muchos mililitros de líquido filtrado, fueron los que permitieron un mejor paso de la dilución.

4.4.1 Resultados del filtrado con el filtro conformado

Metodología utilizada

Para realizar el filtrado de suero diluido, en una proporción 60-40% suero-agua, se utilizaron dos diferentes tipos de montajes:

1. **Filtrado a gravedad:** En este método, nombrado anteriormente, no se aplicó ninguna presión adicional. Los filtros se llenaron con 25 ml, de suero diluido, aproximadamente que permeo la pieza por acción de la gravedad (figura 4.3 (a)). Después de 2 días de ejecución de este proceso, se logró obtener entre 1,5 y 2 ml, del líquido filtrado (aproximadamente un 10% del volumen de la disolución inicial).

Este procedimiento es bastante tedioso y dificulta la obtención del líquido ya filtrado por lo que se buscó un método alternativo que permitiera obtener mejores una mayor cantidad de líquido filtrado.

2. **Filtrado al vacío:** Para este montaje se utilizó una bomba de vacío con el fin de generar una presión adicional que permitiera un mayor paso del suero diluido a través del filtro, como se ve en la figura 4.4. Este montaje permitió aplicar vacío que forzó el paso del líquido por la pieza cerámica y su vaciado en el interior de un recipiente, de donde posteriormente fue extraído el líquido resultante del filtrado.

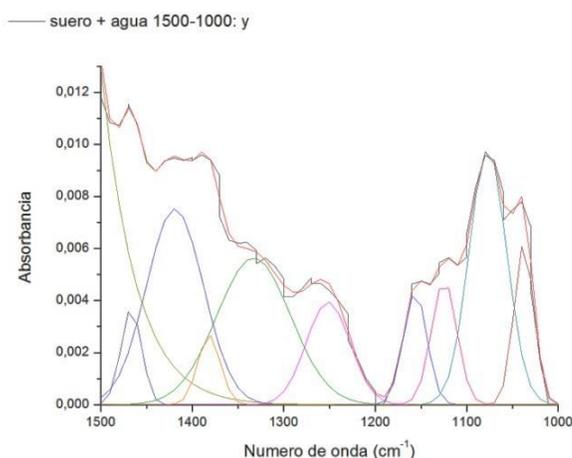


Figura 4.4. Montaje para filtración al vacío.

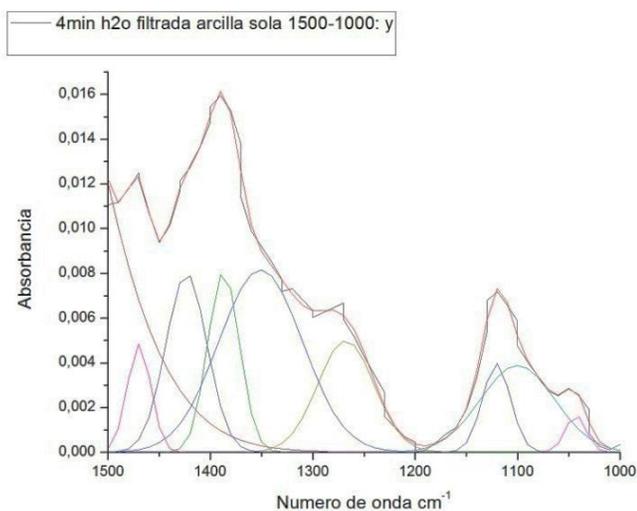
Los filtros se llenaron con 25 ml, aproximadamente, de suero diluido, se sometieron a vacío por 2 días, y al final se obtuvieron entre 3 y 3,5 ml de líquido filtrado.

Espectroscopia infrarroja FTIR

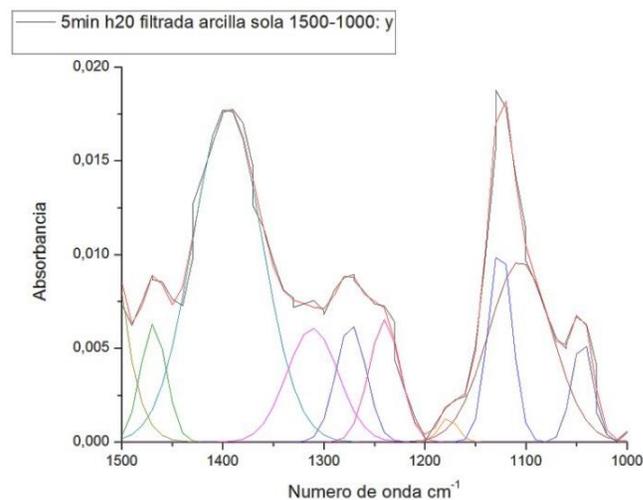
Se realizaron pruebas de espectroscopia infrarroja para determinar el efecto del filtro sobre el suero diluido comparando los espectros IR de esta disolución (figura 4.2 (b) o 4.5 (a)) con los correspondientes al líquido resultante del filtrado obtenido al hacer pasar la disolución a través de las piezas arcillosas sinterizadas con crecimiento de pared de 4 min (figura 4.5 (b)) y 5min (figura 4.5 (c)).



(a)



(a)

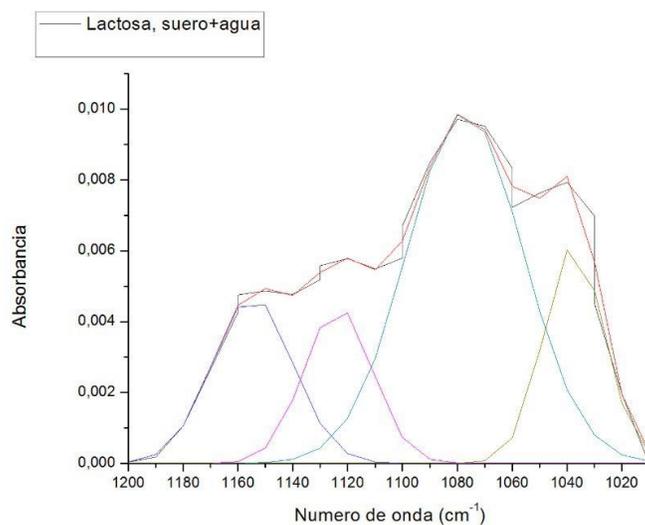


(c)

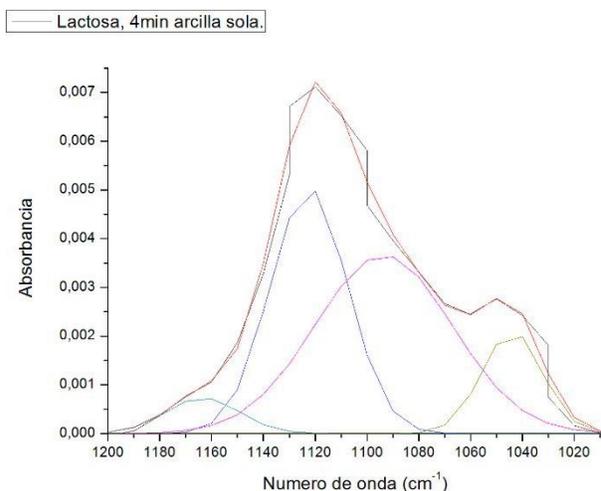
Figura 4.5. Espectros IR correspondientes al suero diluido (60:40 suero- agua) (a), y a los líquidos resultantes del filtrado al hacer pasar la dilución a través de las piezas cerámicas sinterizadas (550°C/5 hr) con diferente espesor de pared: (b) 4 min y (c) 5 min de contacto barbotina- molde, durante su conformado.

Comparando los espectros IR de la figura 4.5, y centrando la atención en las regiones donde se encuentran las bandas características de la lactosa ($1200-950\text{ cm}^{-1}$) y de las proteínas ($1700-1200\text{ cm}^{-1}$), se puede concluir que el filtrado afecta tanto la zona de las proteínas como la de la lactosa, pero son más evidentes los cambios en la zona de la lactosa para la pieza con espesor de pared determinada por los 5min que estuvo en contacto la barbotina con el molde.

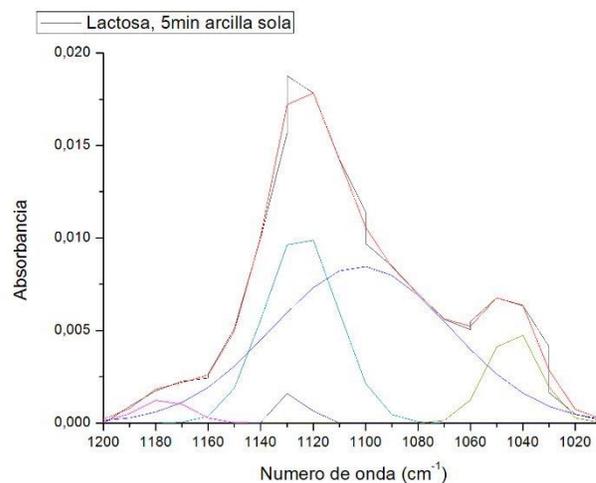
Para determinar de manera más precisa los cambios que se presentan en las bandas asociadas a la lactosa, se realizó la deconvolución de las mismas para obtener el área integrada de las gaussianas que constituyen las bandas las bandas fundamentales de la envolvente (banda experimental).



(a)



(b)



(c)

Figura 4.6. Deconvolución de los espectros IR, entre 1009 y 1200 cm^{-1} , correspondientes al suero diluido (a) y a los líquidos resultantes del filtrado a través de las piezas sinterizadas ($550^{\circ}\text{C}/5\text{hr}$) cuya pared corresponde a: (b) 4 min y (c) 5 min de contacto barbotina-molde.

La Figura 4.6 muestra las deconvoluciones de los espectros IR entre 1009 y 1200 cm^{-1} , del suero diluido y de los líquidos resultantes del filtrado de la disolución. En ellos se observan las bandas características de la lactosa (927–1187 cm^{-1}) [13]. Se ve claramente que los espectros IR del líquido filtrado, al hacer pasar la disolución por las piezas conformadas con arcilla, 4 min y 5 min de colado, presentan cambios apreciables que se evidencian al observar el valor de área integrada para las bandas más significativas de la lactosa, 1035 y 1072 cm^{-1} , tal como se ve en la tabla 4.2.

Tabla 4.2. Valores de área integrada correspondiente a las bandas características de a la lactosa.

Muestra [8]	1035 cm^{-1}	1072 cm^{-1}
Suero diluido	1040	1080
Área integrada A_b/A_t	16,84%	52,34%
Filtro 4min crecimiento de pared	1040	1080
Área integrada A_b/A_t	11,8%	47%
Filtro 5min crecimiento de pared	1040	–
Área integrada A_b/A_t	9,9%	-

Como se ve en la tabla 4.2, al pasar el suero diluido a través de los filtros se disminuye el porcentaje de lactosa, haciéndose más evidente en el filtro de 5 min, pasando de ~16,8%, para la dilución, a 9,9%, para el líquido filtrado, considerando la banda ubicada a ~ 1035 cm^{-1} (referente). Al considerar la banda a 1072 cm^{-1} , para el filtro de 4 min su área integrada se redujo, de ~52,3% a 47%.

Variación del pH del líquido.

La variación del pH de un líquido puede determinar el tipo de condiciones higiénicas que este puede tener. El valor normal para la producción de quesos oscila entre 6,1 y 6,5, y si este valor disminuye es un indicio de la presencia de contaminantes y/o agentes patógenos en el producto lácteo.

El suero lácteo utilizado para realizar el presente trabajo era de tipo ácido, con un pH de 4,06 en disolución, lo que indicaba cierto grado de contaminación. Al realizar el filtrado, con las piezas conformadas y sinterizadas se observó un cambio en el pH del líquido filtrado, incrementándose en una unidad de pH (pasando de 4,06 a ~5,06), tal como se observa en la tabla 4.3.

Tabla 4.3. Cambios del pH que experimenta la disolución al ser filtrada.

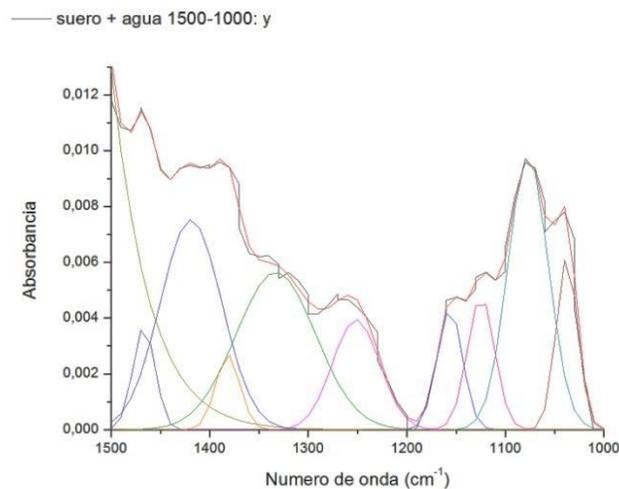
Pieza	pH suero en disolución	pH filtrado	Cantidad (ml)
Filtro 4min	4,06	5,07	2,2016
Filtro 5min		5,06	3,7133

El pH del agua potable tiene un valor entre 6,5 y 9,0 [14], y aunque no se obtuvo un valor de pH en este intervalo, para el líquido filtrado, la disolución paso de una condición acida, pH de 4,06 a una menos acida, ~ pH 5,06.

4.4.2 Resultados del filtrado con un filtro que contenía TiO₂.

Con el objetivo de mejorar el proceso de filtración se incorporó el TiO₂ a la arcilla que se ha venido utilizando en la conformación de las piezas, para hacer uso de la capacidad fotodegradante que presenta el óxido.

Después de conformar las nuevas piezas con TiO₂ (numeral 3.3) y de realizar el proceso de filtrado de la disolución fueron evidentes ciertos cambios en los espectros IR del líquido filtrado tal como lo indican los espectros deconvolucionados, entre 1000 y 1500 cm⁻¹, de la figura 4.7.



(a)

Continúa figura 4.7

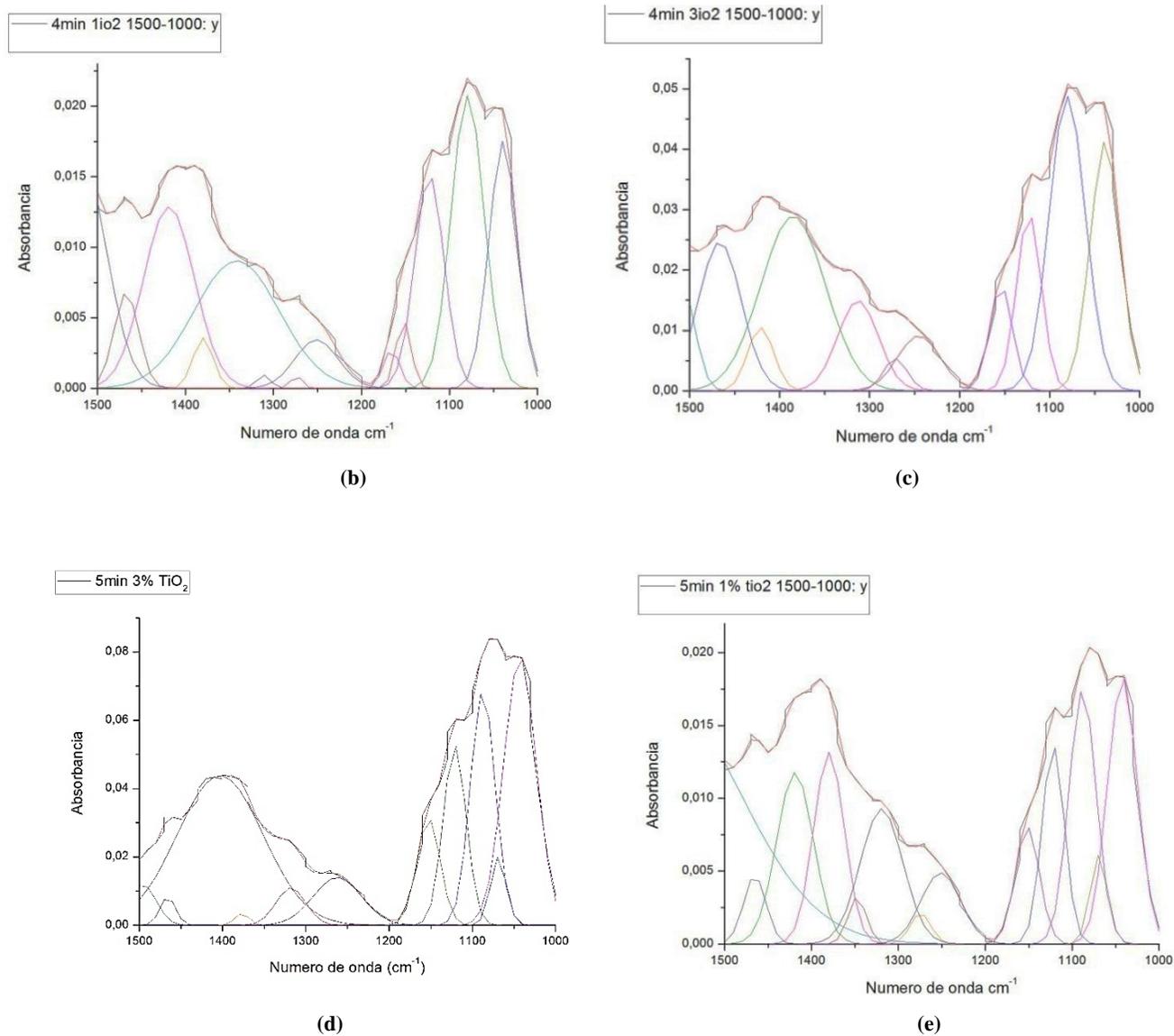


Figura 4.7. Espectros IR deconvolucionados, entre 1000 y 1500 cm⁻¹, del suero diluido (a) y de los líquidos del filtrado obtenidos al hacer pasar la dilución por piezas cerámicas sintetizadas (550°C/5hr) con espesor de pared correspondiente a 4 min, con 1% (a) y 5% (b) de TiO₂, y de 5 min de contacto barbotina- molde, 1% (d) y 5% (e) de TiO₂.

En la figura 4.7 es evidente que el efecto más importante de la presencia del TiO₂, es el cambio que experimentan las bandas en la zona de las proteínas, entre 1200 y 1700cm⁻¹

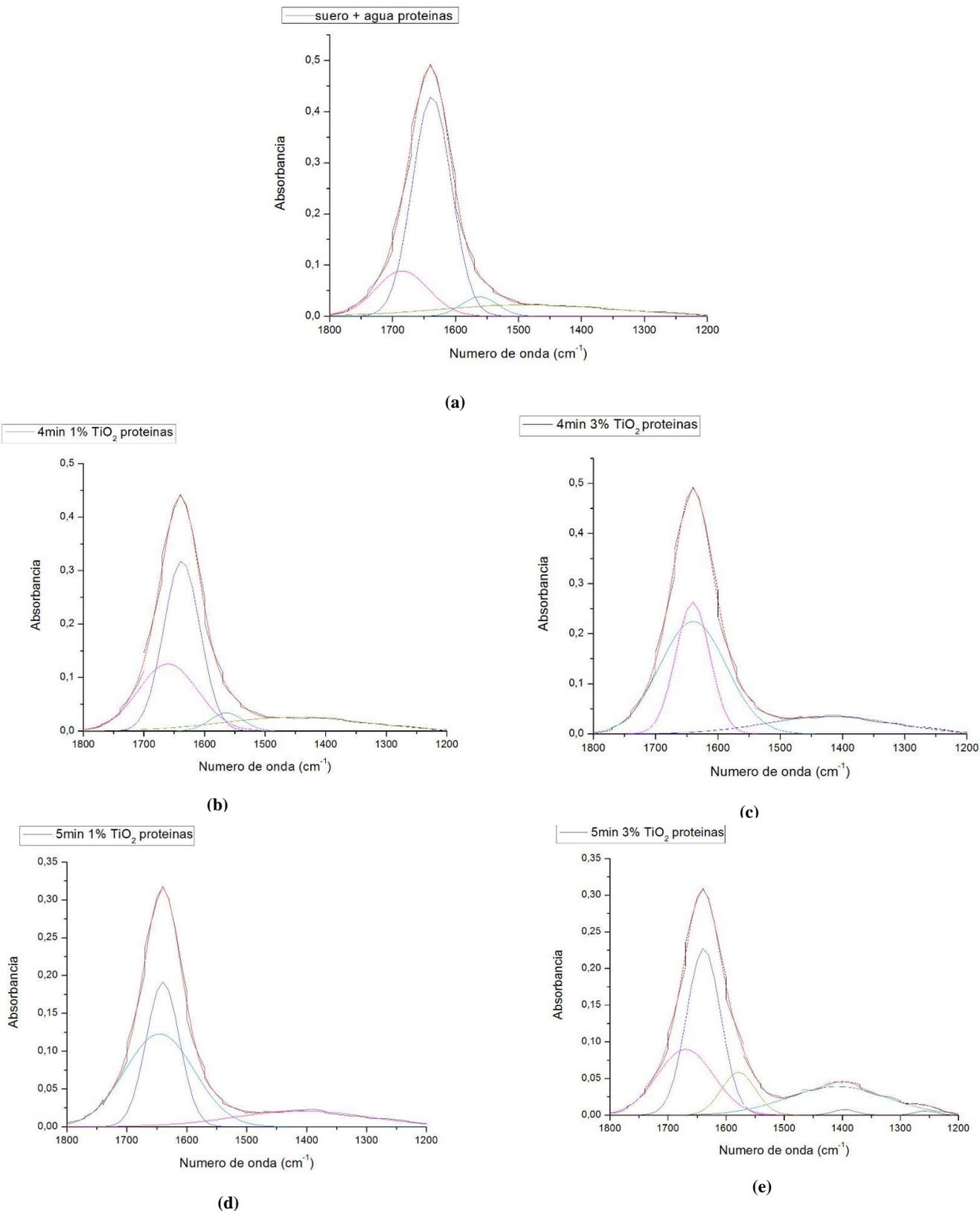


Figura 4.8. Espectros IR deconvolucionados, entre 1500 y 1800 cm⁻¹, del suero diluido (a) y de los líquidos de filtrado obtenidos al hacer pasar la disolución por piezas cerámicas sinterizadas (550°C/5hr) con espesor de pared correspondiente a 4min de contacto barbotina-molde, con 1% (b) y 5% (c) de TiO₂, y de 5 min de de contacto barbotina-molde, con 1% (d) y 5% (e) de TiO₂

Otra region donde se encuentran las bandas características de las proteínas está entre 1479 y 1720 cm^{-1} ; espectros IR deconvolucionados en esta region se indican en la figura 4.8 donde estan ubicadas las bandas características a 1551 y 1637 cm^{-1} [13].

Tabla 4.4. Área integrada para las principales bandas asociadas a las proteínas en el rango 1500 – 1800 cm^{-1} .

Muestra [8]	1551 cm^{-1}	1637 cm^{-1}
Suero diluido	1560	1640
Área integrada A_b/A_t	5,2%	63,13%
4min 1% TiO_2	1560	1640
Área integrada A_b/A_t	4,8%	48,7%
4min 3% TiO_2	-	1640
Área integrada A_b/A_t	-	53%
5min 1% TiO_2	-	1640
Área integrada A_b/A_t	-	36,2%
5min 3% TiO_2	-	1640
Área integrada A_b/A_t	-	41,2%

En la tabla 4.4 se indican los valores de los porcentajes de área integrada para bandas características de las proteínas. Se observa una reducción apreciable de este parámetro para las muestras obtenidas del filtrado con respecto al suero diluido, correspondiéndole el menor valor de porcentaje de área integrada a la pieza conformada 5 min con 1% TiO_2 .

Estos resultados indican que al pasar la muestra de suero diluido por los filtros que contienen TiO_2 , la zona más afectada es donde se encuentran las bandas características de las proteínas.

Variación del pH para las muestras obtenidas con filtros conformados con TiO_2

Como se mencionó anteriormente, el valor de pH permite determinar si el agua posee algún tipo de contaminantes o no; el suero utilizado es del tipo ácido por lo que al ser vertido a una fuente de agua causa contaminación.

Como se observa en la tabla 4.5, al incorporar el TiO_2 a la pieza cerámica, en diferentes porcentajes 1 y 3%, el pH de la disolución cambia al pasar a través de los filtros, no de una manera apreciable pero aumenta.

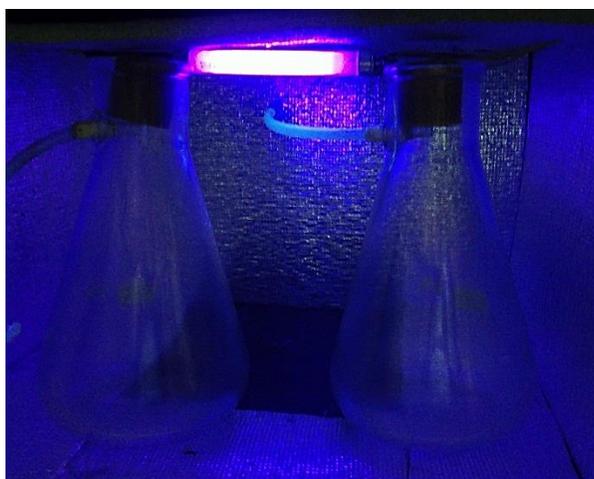
Tabla 4.5. pH de la muestra obtenida a través de los filtros

Pieza	pH suero en disolución	pH filtrado
Filtro 4min 1%TiO ₂	3,8	4,12
Filtro 4min 3%TiO ₂		4,22
Filtro 5min 1%TiO ₂		4,2
Filtro 5min 3%TiO ₂		4,15

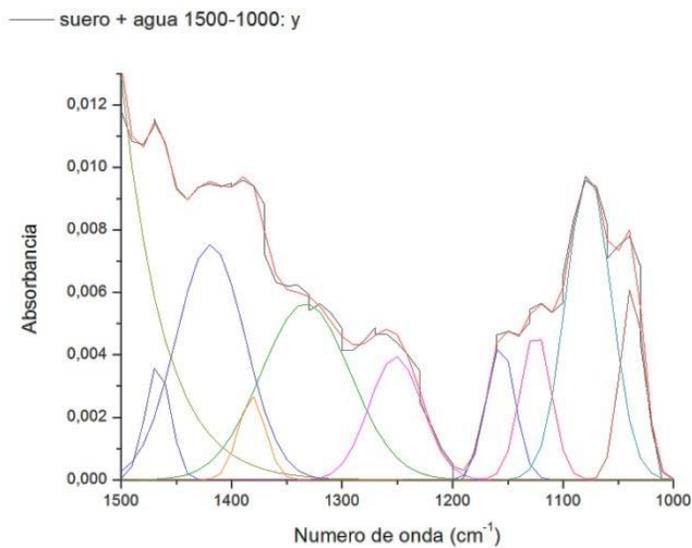
4.4.3 Efecto de la aplicación de luz UV

Para hacer uso de la capacidad fotodegradante del TiO₂ es necesario activarlo y para ello se debe someter a irradiación con luz ultravioleta. Cuando el dióxido titanio (TiO₂) absorbe la radiación ultravioleta proveniente de la luz solar o de otra fuente de luz (lámparas fluorescentes), se producen en su interior pares electrón-hueco. Un electrón de la banda de la valencia del dióxido titanio puede ser excitado al iluminar el óxido, el electrón excitado es promovido a la banda de conducción creándose por lo tanto, un par electrón (e⁻)- hueco (h⁺). El hueco, con carga positiva, rompe la molécula de agua formando hidrógeno e hidróxido radical. Por otro lado, el electrón reacciona con la molécula del oxígeno formando un súper oxido (O₂⁻); tanto el radical OH⁻ como el O₂⁻ son especies altamente reactivas que pueden propiciar reacciones de oxidación y reducción, respectivamente. Este ciclo continúa hasta cuando la luz esté disponible. Las reacciones de oxidación de oxidación propiciadas por el TiO₂ erradica agentes orgánicos contaminantes, transformandolos en agua y CO₂ en presencia de la luz [15].

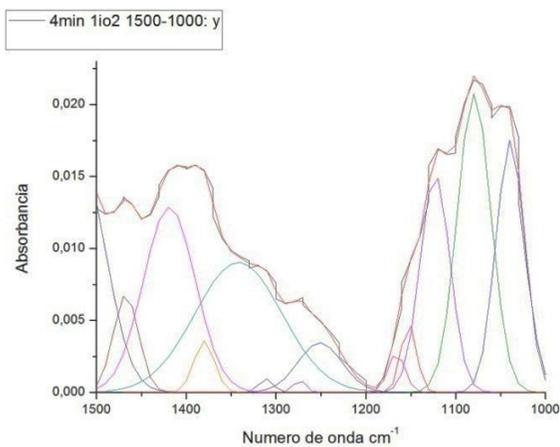
Para utilizar este efecto en el presente trabajo, se iluminaron las piezas que contenían TiO₂, con luz ultravioleta, mientras se realizaba el filtrado por gravedad (figura 4.9).

**Figura 4.9.** Filtros que contienen TiO₂ sometidos a la acción de luz UV

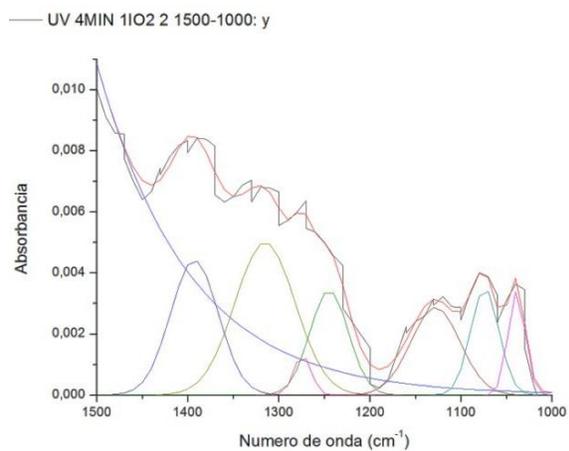
Para determinar el efecto de la luz UV en el líquido filtrado, se le tomaron los espectros IR a muestras que se obtuvieron después de su paso por los filtros irradiados.



(a)



(b)



(c)

Continúa figura 4.10

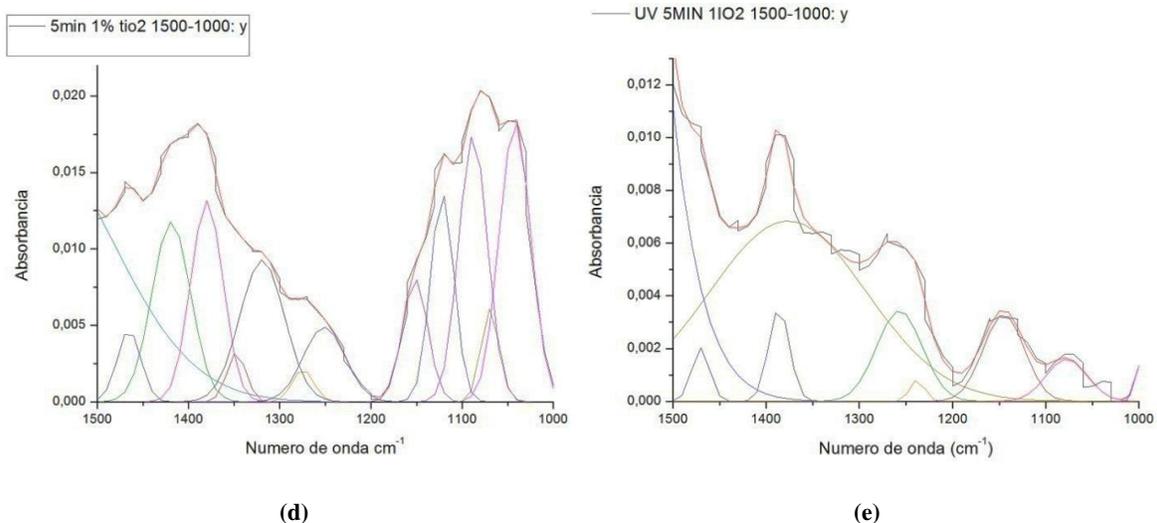
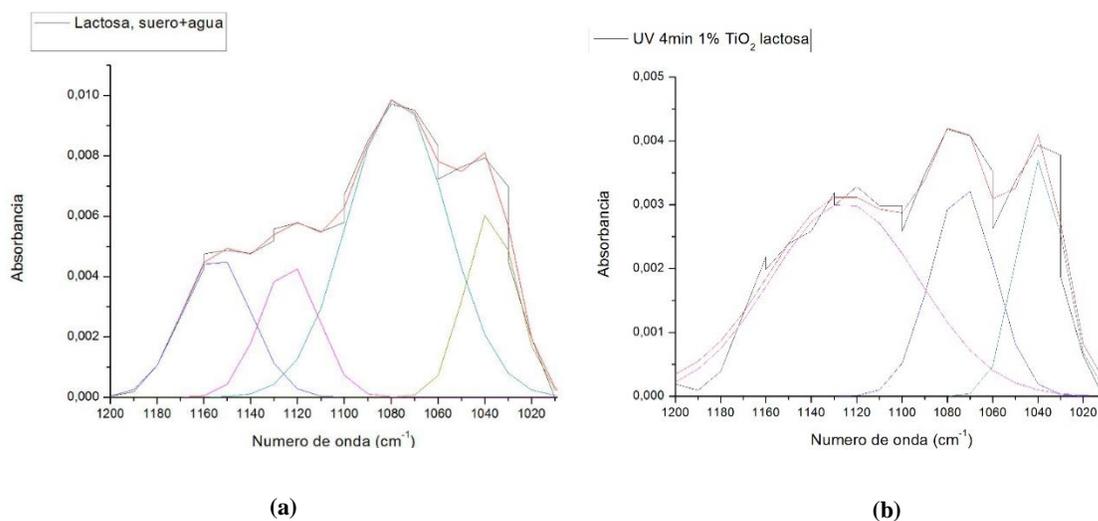


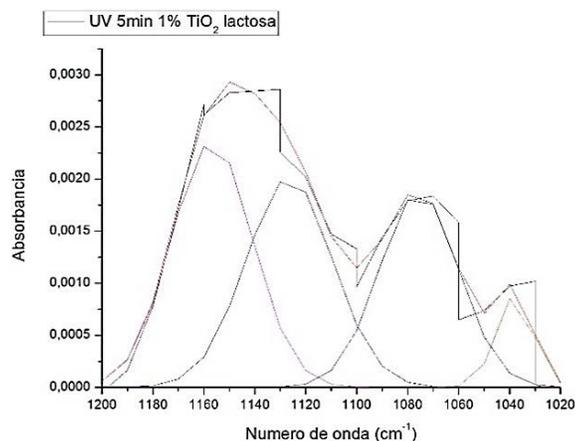
Figura 4.10. Espectros IR deconvolucionados, entre 1000 y 1500 cm^{-1} , de suero diluido (a) y de los líquidos de filtrado obtenidos al hacer pasar la dilución por piezas cerámicas sinterizadas ($550^{\circ}\text{C}/5\text{hr}$) con espesor de pared correspondientes a 4 min de contacto barbotina-molde. Con 1% de TiO_2 , sin (b) y con (c) radiación UV, y 5 min de contacto barbotina-molde, sin (d) y con (e) radiación.

En las figuras 4.10 (b) y 4.10 (e) se muestra el efecto de la luz ultravioleta sobre el líquido filtrado obtenido al hacer pasar la disolución a través de piezas conformadas con 1% de TiO_2 , con 4 min y 5 min de contacto barbotina-molde. Se nota que la presencia del TiO_2 , sin y con irradiación UV, afecta tanto a la lactosa como a las proteínas pero si es irradiado el filtro con luz UV, la zona más afectada corresponde a la lactosa (950-1200 cm^{-1}) (ver figuras 4.10 (c) y 4.10 (e))

Para hacer más evidentes los cambios, se realizó la deconvolución de las zonas donde se encuentran las bandas características de la lactosa, (figura 4.11), y se calculó el área integrada de las más importantes (tabla 4.6).



Continúa figura 4.11.



(c)

Figura 4.11. Espectros IR deconvolucionados, entre 1009 y 1200 cm^{-1} donde se encuentran las bandas características de la lactosa, del suero diluido (a) y de los líquidos del filtrado obtenidos al ser irradiados con luz UV y pasados por piezas cerámicas sinterizadas ($550^\circ\text{C}/5\text{hr}$), y que contienen 1% de TiO_2 , con espesor de pared correspondiente a 4 min (b) y 5 min (c) de contacto barbotina-molde.

Tabla 4.6. Área integrada de las principales bandas asociadas a la lactosa correspondientes al suero diluido y los líquidos filtrados, al someter el sistema a radiación UV (1% de TiO_2).

Muestra	1030 cm^{-1}	1072 cm^{-1}
Suero diluido	1040	1080
Área integrada A_b/A_t	16,84%	52,34%
UV 4min 1% TiO_2	1040	1070
Área integrada A_b/A_t	16%	23,9%
UV 5min 1% TiO_2	1040	1070
Área integrada A_b/A_t	5,7%	26%

Al irradiar las piezas con luz UV, los cambios en el área son bastante significativos comparados con el suero diluido sin filtrar (tabla 4.6) es decir que el efecto combinado de la incidencia de la luz UV y de la actividad fotocatalítica del TiO_2 , reduce apreciablemente la presencia de lactosa en el líquido filtrado.

Variación del pH para las muestras irradiadas con UV

La medición de pH realizada a los líquidos del filtrado, también se vio afectada, de forma positiva, al irradiar los filtros con espesores de pared correspondientes a 4 y 5min y 1% de TiO_2 , con lámparas UV; los resultados se indican en la tabla 4.7.

Tabla 4.7. Cambios del pH después del filtrado.

Pieza	pH suero en disolución	pH filtrado
UV 4min 1% TiO ₂	4	6,02
UV 5min 1% TiO ₂		6,89

Comparando los resultados de pH al filtrar la disolución suero-agua (60:40) con piezas cerámicas, tabla 4.3, que contiene TiO₂, tabla 4.5, e irradiadas con luz UV, tabla 4.7, los mayores cambios se presentaron en este último, obteniéndose valores cercanos a pH 7 para la muestra de 5 min de contacto barbotina-molde y que contenía 1% de TiO₂.

4.4.4 Determinación de la composición del filtrado en la disolución utilizando el método de XFR

Para complementar y obtener resultados más cuantitativos, se determinó la composición del líquido filtrado, obtenido al irradiar las piezas con luz UV, por el método de fluorescencia de rayos X (XFR). Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.8.

Tabla 4.8. Resultados obtenidos con fluorescencia de rayos X (XFR) de las muestras irradiadas con luz UV para las piezas de 4 y 5 min (crecimiento de pared) y 1% de TiO₂.

Elemento y/o compuesto	Suero (%)	Suero+ agua (%)	UV 4 min 1% TiO ₂ (%)	UV 5 min 1% TiO ₂ (%)
CaO	0,599	0,374	0,211	-*
K ₂ O	0,503	0,333	0,090	-*
Cl	0,235	0,179	0,039	-*
P ₂ O ₅	0,140	0,103	0,018	0,013
Al ₂ O ₃	-*	-*	0,010	0,015
S	0,034	0,025	0,010	-*
SiO ₂	-*	0,018	-*	0,042
Na ₂ O	0,047	0,026	-*	-*

-* Por debajo del límite de detección (LLD).

En la tabla 4.8, los datos ponen en evidencia la reducción en la concentración de los diferentes compuestos del suero lácteo después de haber pasado por los filtros conformados y sinterizados, e irradiados con luz UV. Los principales componentes del suero lácteo son fósforo y calcio, cuyas concentraciones se reducen apreciablemente al ser filtrado, efecto que es más evidente cuando se adiciona, a la materia prima inicial, TiO_2 y cuando es irradiado.

4.5 CONCLUSIONES

- Al utilizar los filtros cerámicos, sinterizados a 550°C durante 5 horas, se encontró que estos afectaban principalmente a la lactosa, como lo indicó el estudio realizado a las muestras usando espectroscopía IR: el área integrada de las bandas características de la lactosa se redujo apreciablemente, siendo mayor este efecto para la muestra con 5 min de contacto barbotina-molde, o sea con mayor espesor de pared. Otro efecto del filtrado fue el incremento del valor del pH de la dilución lo que indica reducción en el grado de contaminación de la misma.
- Al adicionar el TiO_2 a la mezcla con la que se conformaron los filtros, se vio afectada principalmente la presencia de proteínas en la dilución, tal como lo evidenció el estudio realizado con espectroscopía IR a las muestras de interés. El uso de estos filtros no ocasionó grandes cambios en el pH de la disolución.
- Al irradiar con luz UV los filtros que contenían TiO_2 , se logró una apreciable reducción de la lactosa e incremento del pH en el líquido de filtrado. Específicamente, el filtro que contenía 1% de TiO_2 y con espesor de pared correspondiente a 5 min de contacto barbotina- molde, permitió obtener un líquido de filtrado con un valor de pH cercano a 7. Después de los análisis vistos en este capítulo, es evidente que lo adecuado sería irradiar los filtros mezclados con TiO_2 para obtener mejores resultados en el filtrado

4.6 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

[1] <http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:IHues9RYOswJ:educasitios.educ.ar/grupo048/%3Fq%3Dnode/125+&cd=2&hl=es&ct=clnk&gl=co>, diciembre de 2011.

[2] Organización Mundial de la Salud Guías para la calidad del agua potable, primer apéndice de la tercera edición Vol. 1, 2006 paginas 263 y264.

[3] <http://www.consumer.es/seguridad-alimentaria/ciencia-y-tecnologia/2007/12/04/172396.php>, diciembre de 2011.

[4] <http://dspace.universia.net/bitstream/2024/233/1/DESINFECCION+DEL+AGUA+MEDIANTE+COBRE-PLATA.pdf>, 14 de diciembre de 2011.

[5] http://www.agua.org.mx/h2o/index.php?option=com_content&view=article&id=2634:-purificacion-del-agua&catid=1280:metodos-de-purificacion-de-agua&Itemid=100150, diciembre de 2011.

[7] Ing. Sigfrido Aymerich Matute. Tratamiento de residuos lácteos. <http://biblioteca.idict.villaclara.cu/UserFiles/File/CI%20ECIL/42.PDF>, 22 de noviembre de 2011.

[8] K. Khider, D. E. Akretche, A. Larbot. Purification of water effluent from a milk factory by ultrafiltration using Algerian Clay support. Université Mohamed Bouguerra. Faculté des Sciences, Département de Chimie, Algérie. February 2004.

[9] Alicia Ortiz Ramirez, Ma del Pilar López Ramírez, Raúl Delgado Macuil y Marlon Rojas López, análisis de leche adulterada con suero en polvo y líquido por espectroscopia de infrarrojo. Centro de Investigación en Biotecnología Avanzada-IPN, Tlaxcala, México.

[10] <http://www.agua10.com/amplianoticia.asp?cod=79>, 20 de noviembre de 2011.

[11] Lucia Sánchez Prado, Estudio de la fotodegradación de compuestos orgánicos mediante microextracción en fase sólida, cromatografía de gases y espectrometría de masas. Facultad de química. Universidad Santiago de Compostela. 2007.

[12] Dwigth Acosta. Fotodegradación para limpiar ambiente. Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), <http://ciencias.jornada.com.mx/noticias/fotodegradacion-para-limpiar-ambiente>, 12 de marzo de 2013.

[13] O. Teniza-García, M. Solis-Oba, R. Delgado-Macuil, M. Rojas-López, Espectroscopia infrarroja con reflectancia total atenuada aplicada a la determinación y cuantificación de lactosa y proteínas en productos lácteos. Zacatecas, México. 2008.

[14] Normas oficiales para la calidad de agua en Colombia, http://www.imta.gob.mx/cotennser/images/docs/NOI/Normas_oficiales_para_la_calidad_d_el_agua_colombia.pdf, 13 de marzo de 2013.

[15] Recubrimientos nanotecnológicos, <http://www.ekoeaso.com/fotocatalisis.htm>, 15 de marzo de 2013.