

DESARROLLO DE MEMBRANAS CERAMICAS A PARTIR DEL EMPLEO DE MINERALES POROSOS NATURALES.

DEVELOPMENT OF CERAMIC MEMBRANES TO LEAVE OF THE EMPLOYMENT OF NATURAL POROUS MINERALS.

Blasa C. Delgado Diéz ⁽¹⁾, José Marchese⁽²⁾, Aramis Fernández Rodríguez⁽¹⁾, Tania Lubian Martínez⁽¹⁾, Ismari Salgado Machín ⁽¹⁾.

Es conocida la utilización de membranas en el tratamiento de aguas y aguas residuales, específicamente en los últimos años se han desarrollado tecnologías de síntesis de diversos tipos de membranas sobre materiales porosos que permiten intensificar su uso, garantizando así los requerimientos de los estándares vigentes en el tratamiento de estos recursos.

Las membranas son láminas muy delgadas de polímeros, geles, vidrio, metal, cerámica, carbón o compósitos de éstos, con alta permeabilidad y estructura uniforme de poros con tamaños que oscilan entre varios micrómetros y fracciones de nanómetros, su obtención responde a una tecnología de punta alta tecnología.

El objetivo del presente trabajo consiste en el desarrollo de membranas cerámicas empleando minerales naturales porosos cubanos con vistas a ser utilizadas en el tratamiento de efluentes.

Las materias primas que se seleccionaron fueron: arcilla de Pinar del Río, caolín gris, óxido de alúmina. Se empleó el procedimiento general de síntesis de membranas por el método cerámico de moldeo, compuesto por la deposición de la capa precursora, crecimiento de la capa, secado y quema. La calidad final de la membrana depende críticamente de la calidad del soporte, de la composición y estructura de la solución precursora, y de los detalles de los procesos de secado y calcinación, particularmente el secado.

Se obtuvo un lote de membranas tubulares activas y otro lote de membranas depositadas en el interior de los soportes, las cuales fueron caracterizadas mediante los métodos de Rayos X, porosimetría de mercurio etc. y los resultados obtenidos fueron satisfactorios, encontrándose en los parámetros establecidos de este tipo de material correspondiente a 0,5-0,1 μm , centrados a los 0,67 μm , encontrándose en el rango de membranas de microfiltración.

Palabras clave: Membranas cerámicas, minerales porosos naturales, tratamiento de efluentes

The use of membranes is known in the treatment of waters and residual waters, specifically in the last years, technologies of synthesis of diverse types of membranes have been developed on porous materials that allow to intensify its use, guaranteeing this way the requirements of the effective standards in the treatment of these resources.

The membranes are very thin sheets of polymers, gels, glass, metal, ceramic, coal or mixtures of them, with high permeability and standard structure of pores with sizes that oscillate between several micrometers and nanometers fractions.

The objective of the present work consists on the development of ceramic membranes using cuban porous minerals to being used in the effluents treatment.

The raw matters that were selected were: Pinar del Rio clay, gray kaolin, oxidizes of alumina. The general procedure of synthesis of membranes was used by the ceramic method of composed model by the deposition of the precursor cover, growth, drying and burns of the cover. The final quality of the membrane depends critically on the quality of the support, of the composition and structure of the precursor solution, and of the details of the drying and calcinations processes, particularly the drying.

A lot of active tubular membranes and another lot of membranes deposited inside the supports were obtained, which were characterized, by means of the methods of Rays X porosimetría of mercury etc. and they obtained results were satisfactory, being in the established parameters of this material type corresponding to 0,5-0,1 μm , centered the s 0,67 μm , being in the range of microfiltración membranes.

Keywords: Ceramic membranes, natural porous minerals, effluents treatment

Recibido: 9 de septiembre del 2012

Aprobado en su forma original: 20 de mayo del 2013

(1) Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica (CIPIMM), Varona 12028 Km1^{1/2} Boyeros, La Habana, Cuba, CP-10800 Correo electrónico: blasa@cipimm.minbas.cu

(2) Facultad de Ciencias Físico, Matemáticas y Naturales, UNSL, Buenos Aires, Argentina
 Correo electrónico: marchese@unsl.edu.ar

INTRODUCCION

En los últimos años se han desarrollado tecnologías de síntesis de diversos tipos de membranas sobre materiales porosos que permiten intensificar el uso de las mismas en el tratamiento de residuales y potabilización de aguas, garantizando así los requerimientos de los estándares vigentes en el tratamiento de estos recursos. Las membranas son láminas muy delgadas de polímeros, geles, vidrio, metal, cerámica, carbón o composites de éstos; con alta permeabilidad y estructura uniforme de poros con tamaños que oscilan entre varios micrómetros y fracciones de nanómetros. Esta textura les proporciona propiedades muy valiosas para los procesos de separación de fases, de moléculas en estado líquido o gaseoso, de microorganismos, e incluso de radioisótopos; con mayor eficiencia y menor costo que con las técnicas convencionales.

En las operaciones de separación de componentes, sustancias, elementos, compuestos, metales, etc...., la membrana ofrece ventajas básicas:

- La separación tiene lugar a temperatura ambiente sin cambio de fase, lo que ofrece una ventaja energética comparada con la destilación.
- La separación tiene lugar sin acumulación de productos dentro de la membrana. Las membranas están bien adaptadas para funcionar continuamente sin un ciclo de regeneración tal como ocurre con las operaciones de intercambio iónico de resinas o sin ciclo de elución como en cromatografía.
- No necesita la adición de productos químicos, como es el caso de la destilación azeotrópica o en la clarificación del agua por asentamiento y filtraje convencional. Esto ofrece ventajas en la calidad del producto filtrado y deja menos residuos contaminantes (Burggraaf; Keizer y Hassel, 1989), (Yu y Klein, 1992).

El mercado de las membranas en su totalidad está desigualmente distribuido, con cerca del 75 % del mercado localizado en Estados Unidos, Europa y Japón. Mundialmente más de 100 compañías están involucradas de una manera u otra en la tecnología de obtención de membrana, pero solo cerca de 60 compañías son fabricantes de membranas o módulos. Las otras compañías están implicadas solo en el diseño de procesos e ingeniería de plantas utilizando membranas como componentes.

Las membranas cerámicas fueron las primeras que se obtuvieron y han tenido un gran desarrollo, dominando actualmente una buena parte del mercado por sus propiedades excepcionales de estabilidad para muchas aplicaciones en difíciles condiciones (Burgfels y Kochloeft, 1989) (Kasanova; Shishkov y Velinova, 1988) (Deenbrovetskaya et al., 1989). Ellas se confeccionan utilizando mezclas de óxidos tales como Al_2O_3 , ZrO_2 ó TiO_2 así como aluminosilicatos

La mayor parte de las pastas cerámicas comerciales se preparan en base a polvos de ZrO_2 y Al_2O_3 para el soporte primario, y otros como TiO_2 y CeO_2 para la primera capa. Adicionalmente se usa el carbón, el acero inoxidable poroso, la mullita, el vidrio y la cordierita. Es evidente que la composición, la estructura y la textura porosa del soporte tienen que tener influencia sobre la permeabilidad, así como las propiedades eléctricas del líquido filtrado, ya que el transporte a través de los sistemas capilares es muy dependiente de las interacciones de las especies con el material del soporte. En el proceso de preparación de la pasta se incluyen, además de la dosificación y la molienda previa de algunas materias primas, la molienda y homogenización de la mezcla, la filtración de la suspensión, el filtro-prensado y la extrusión al vacío de la pasta para eliminar el exceso de humedad y el aire ocluido respectivamente; un número importante de soluciones se basan en los materiales aluminosilicatos tradicionales de la industria cerámica con adiciones de CaO , MgO , CMC (declarar), carbón activado, lignito y la cordierita (Egiazarov et al., 1986).

En el campo del tratamiento del agua potable, las nuevas reglamentaciones sobre filtración, desinfección y subproductos de la desinfección han generado un considerable interés por el uso de las membranas para la eliminación de partículas, para la remoción de materias orgánicas que pueden ser precursoras de subproductos de desinfección y para la remoción de organismos patógenos.

El tratamiento del agua se ha enfocado tradicionalmente sobre los procesos de separación sólido- líquidos más que sobre los procesos de remoción de contaminantes disueltos en el agua, de ese modo las presiones regulatorias actuales han forzado a los profesionales en el tratamiento de aguas a considerar el empleo de procesos de tratamientos no convencionales, tales como tecnologías de membranas que, solas o combinadas con la separación sólido-liquido, son capaces de cumplir las normas más exigentes.

En este trabajo discutimos los resultados de las investigaciones realizadas por especialistas del laboratorio de sólidos porosos y Medio Ambiente, sobre la Síntesis de membranas cerámico-zeolíticas de microfiltración y ultrafiltración y su aplicación en la potabilización de agua y efluentes galvánicos (2002-2004,). Otros trabajos de investigación desarrollados relacionados abordan El Estudio de factibilidad para la producción de membranas cerámicas ((2004-2006), cuyo objetivo era establecer mediante una ingeniería básica, las soluciones técnicas fundamentales para realizar la puesta en explotación de la línea para obtención de las membranas cerámicas, así como la estimación de sus parámetros económicos-financieros, teniendo en cuenta la necesidad de sustituir importaciones. Y un tercer proyecto de investigación contemplan El Diseño y estudio de viabilidad de una planta demostrativa de potabilización de aguas con membranas, (2006-2007), cuyo objetivo consistió en demostrar la viabilidad de los métodos de potabilización de agua de pozo con las

membranas cerámicas desarrolladas en el Centro de Investigaciones para la Industria Minero- Metalúrgica (CIPIMM), mediante los análisis rigurosos de la factibilidad económica.

El objetivo del presente trabajo fue el desarrollo de membranas cerámicas a partir de minerales cubanos con vistas a ser empleadas en el tratamiento de aguas y aguas residuales. Se abordan las formas de obtención de las membranas, materias primas utilizadas, centrando su actividad fundamental en la síntesis y caracterización de las membranas cerámicas, y su potencial empleo en la potabilización de aguas subterráneas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para el desarrollo de la formulación, se realizó una búsqueda sobre las materias primas y mezclas empleadas en las síntesis de membranas obtenidas en Argentina, las experiencias del trabajo del CIPIMM y la disponibilidad de las materias primas cubanas (Márchese y Amaral, s.a), (Almandoz, 2009 a), (Almandoz, 2009 b), (Burggaaf y Cot,1986), escogiéndose las que se describen a continuación:

Materias primas

- ✓ Arcilla de Pinar del Río, (moja hueva), 30 %
- ✓ Caolín gris, 30 %
- ✓ Oxido de Alúmina, 40 %

Equipamiento y accesorios empleados.

- ✓ Molino de bolas de porcelana, capacidad de 5 litros.
- ✓ Agitador digital.
- ✓ Estufas
- ✓ Horno programable,
- ✓ Tamizadora y juego de tamices
- ✓ Moldes de yeso(Esto no es un equipo)
- ✓ Difractómetro de Rayos X RIGAKU D/MAX-3C.
- ✓ Permeabilímetro
- ✓ Porosímetro de mercurio.



Figura 1. Agitador digital.



Figura 2. Molinos de bolas,



Figura 3. Permeabilímetro

Los difractogramas se realizaron por el método de polvo y se registraron en un equipo Philips modelo PW - 1710 con los siguientes parámetros de operación:

Goniómetro	vertical
Sistema de focalización	Bragg-Brentano
Radiación $K\alpha$	Fe
Filtro	Mn
Diferencia de potencial aplicada	30 kV
Corriente anódica	20 mA
La calibración del equipo se chequea con patrón externo	Silicio
Registro angular	6-80° (2θ)

Todos los difractogramas se registraron según variante de medición punto a punto; paso angular de $0,05^\circ$ (2θ), a un tiempo de medición en cada posición angular de 3 segundos.

Los resultados numéricos de intensidades relativas y ángulos de difracción se convirtieron en difractogramas continuos con el empleo del

programa "Origin 7.0". Las distancias interplanares se determinaron con el programa Ttod para PC. El análisis cualitativo de fases se realizara con la utilización de la base de datos PCPDFWIN; versión 1.30, JCPDS-ICDD / 2002, compatible con Windows 98 para Office 2000.

Metodología empleada

El procedimiento general de síntesis de membranas que se empleó en este trabajo consistió en: deposición de la capa precursora, crecimiento de la capa, secado y quema. La calidad final de la membrana depende críticamente de la calidad del soporte, de la composición y estructura de la solución precursora, y de los detalles de los procesos de secado y calcinación, particularmente el secado (González y Delgado, 2005).

La deposición de la capa inicial debe asegurar la creación de una interfaz armónica entre dicha capa y el soporte sin bloquear sus poros superficiales. Sería muy ventajoso poder confinar la capa al interior de los poros superficiales del soporte, pero hasta el momento no se ha logrado garantizar la homogeneidad en la penetración de la solución. (Sugiero pasar este comentario a otra parte del desarrollo o eliminarlo)

El procedimiento para la confección de la pasta, se basó en el método cerámico, usando la técnica de moldeo; basado en:

1. Moler las materias primas en molino de bolas de porcelana de capacidad 5 litros.
2. Tomar muestras de la pastas a diferentes tiempos de molienda:
 - ✓ 0,5 horas
 - ✓ 1 hora
 - ✓ 2 horas
 - ✓ 4 horas

3. Determinar el peso específico de cada pasta hasta peso específico ideal para formulación a emplear (1,5 -1,7 g/cm³).
4. Realizar análisis granulométrico de cada pasta en los tamices (50,100, 200,250, 270,325 mesh).
5. Realizar prueba en molde cerámico (dedal) para establecer el tiempo necesario para las coladas con vistas a obtener las capas activas. Realizar el vertimiento por colada en el molde tubular cerámico y dejar secar durante 24 horas, para su posterior quema. Realizar la deposición de la capa activa en el interior del soporte cerámico, de ser necesario volver a ajustar el peso específico de la pasta a 1,3 g/cm³ para realizar las coladas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Una vez revisada la disponibilidad de las materias primas cubanas empleadas en la actualidad en Empresas cerámicas, se seleccionaron: arcilla de Pinar del Río (amarilla), el caolín gris, óxido de aluminio (alúmina, grado reactivo). En el caso de la obtención de las membranas tubulares se empleó agua.

Los resultados del análisis químico se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Análisis químico de las materias primas cubanas utilizadas.

Muestras	Na %	K %	Mg %	Ca %	Fe _t %
Arcilla de Pinar del Río (Moja Hueva) (M2)	0.26	0.48	0.32	0.49	3.80
Caolín Gris (M3)	0.14	1.47	0.22	0.21	0.82

Los resultados de los difractogramas realizados a la materia prima empleada, se presentan a continuación. Como se observa, la muestra de arcilla Pinar del Río es cuarzo (SiO_2) en su totalidad, ya que no existen máximos que denuncien otra fase cristalina;

aunque el análisis químico realizado presenta un 3.8% de hierro mientras que la muestra caolín gris es una mezcla de Hidromoscovita (arcilla hidratada), caolinita y cuarzo. Figuras 4 y 5.

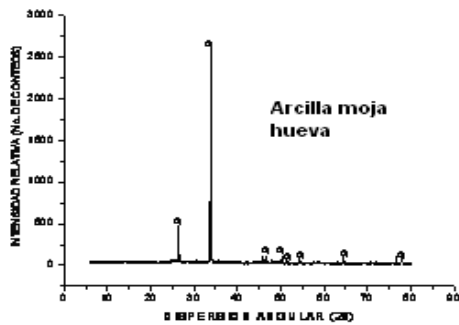


Figura 4. Difractograma de la Arcilla de Pinar del Río.

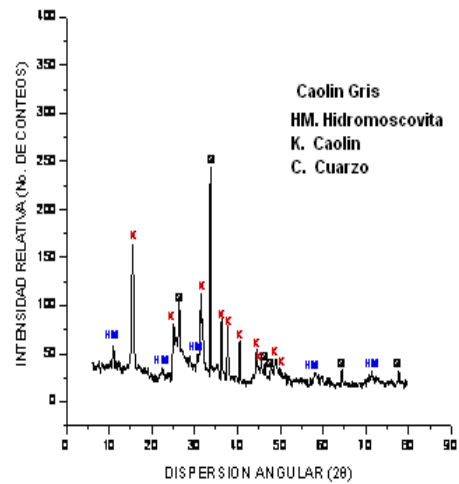


Figura 5. Difractograma del Caolín Gris

Análisis cualitativo: Los datos fueron adquiridos a 3° min^{-1} , para valores de 2 entre 10° y 90° . Las muestras en polvo fueron colocadas sin ningún tratamiento previo en porta muestra plano de vidrio. La identificación de las fases presentes en las muestras fue

realizada utilizando las bases de datos del Joint Comité for Powder Diffraction Sources (JCPDS). En la Tabla 2, se muestra el resultado de la composición de fases de las materias primas.

Tabla 2. Composición de fases de las materias primas.

Muestras	Nombre archivo	Fases Presentes
M2	Z06810.dat	SiO_2
M3	Z06811.dat	SiO_2
M22	Z06827.dat	$\text{SiO}_2, \text{Al}_2 \text{SiO}_5(\text{OH})_4$
M33	Z06828.dat	$\text{SiO}_2, \text{Al}_2 \text{SiO}_5(\text{OH})_4$

Donde: M2-arcilla Pinar del Río filtrada (blanca), M3- caolín gris filtrada, M22, residuos arcilla Pinar del Río (moja hueva), M33, residuos caolín gris.

Tabla 3. Parámetros de las masas de membranas

Muestra	Tiempo de Molienda (h)	Cantidad de pasta muestreada,(ml)	Peso específico (g/cm ³)	Peso del Sólido (g)
MB1	0,50	600	1,32	47,56
MB2	1,00	600	1,32	47,56
MB3	2,00	600	1,32	47,56
MB4	4,00	2240	1,25	37,79

De las diferentes masas, la MB4 presentó el menor peso específico después de la molienda de 4 horas (Tabla 3), lo cual puede indicar un mayor grado de hinchamiento.

fueron calcinadas en un horno programable hasta alcanzar una temperatura de 1200°C y sometidas a un análisis de porosimetría de mercurio.

Después de realizar la caracterización de las materias primas escogidas se procede a la obtención de las membranas cerámicas según procedimiento descrito arriba. Dichas muestras

Se obtuvo un lote de membranas tubulares mediante los pasos descritos en los acápites anteriores, como se muestra en la Figura 4, y se inicia la caracterización de las mismas



Figura 6. Lote de las membranas obtenidas.

Los resultados de esta caracterización pueden ser observados en la Tabla 4.

con diámetro promedio de poro menor (Tabla No IV), que la hacen más perspectiva.

La muestra MB4 presenta un área total de poro más alta que la restantes muestras,

Tabla 4. Caracterización de las muestras por poro simetría de mercurio.

Características	1-MB1	2-MB2	3-MB3	4-MB4
Volumen total de penetración [ml/g]:	0.2701	0.2035	0.1806	0.1532
Área total del poro [m ² /g]:	0.994	1.063	1.062	1.093
Diámetro medio del poro (Volumen) [mm]:	1.3684	0.8593	0.7367	0.6113
Diámetro medio del poro (Área) [mm]:	0.9711	0.7545	0.6968	0.586
Diámetro promedio del poro (4V/A) [mm]:	1.0872	0.7661	0.6804	0.5609
Densidad aparente [g/ml]:	1.6401	1.8756	1.9581	2.0703
Densidad aparente (esqueleto) [g/ml]:	2.9447	3.0333	3.0296	3.0319
Porosidad [%]:	44.3036	38.1671	35.3689	31.7175

Aunque los resultados son preliminares, pueden considerarse satisfactorios, dado que la muestra MB4 tiene las mismas propiedades obtenidas por otros autores (con ensayos a mayor escala en el Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica CIPIMM), como por ejemplo: la porosidad total, la densidad aparente etc., encontrándose los mejores valores o valores similares en las membranas MB4.

Este comportamiento se puede ver graficando el diámetro promedio de poros versus tiempo de molienda con la siguiente tendencia Figura 7.

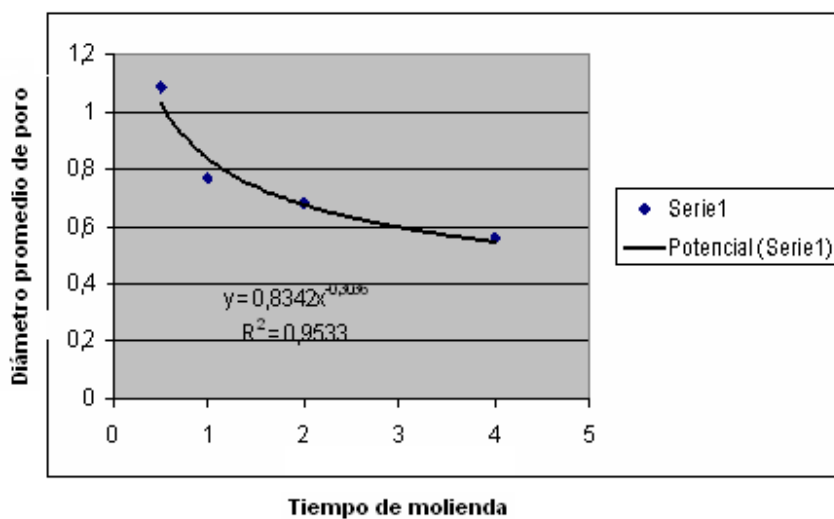


Figura 7. Relación entre diámetro promedio de poros (mm) versus tiempo (h).

De la figura 7 se puede observar que a un tiempo de molienda de 4 horas en las condiciones de la carga de bolas utilizadas y las revoluciones del molino son adecuadas, pues se obtiene un diámetro de poros similar a las membranas obtenidas en el CIPIMM por (González y Delgado,2005), las que en los ensayos de potabilización de aguas y tratamientos de efluentes galvánicos prácticos

dieron resultados positivos. En general responden a los parámetros normados para este tipo de membranas.

A continuación en la Figura No. 8 se muestra el comportamiento del volumen acumulado de los poros de las masas ensayadas y el rango de presión en el cual se encuentran.

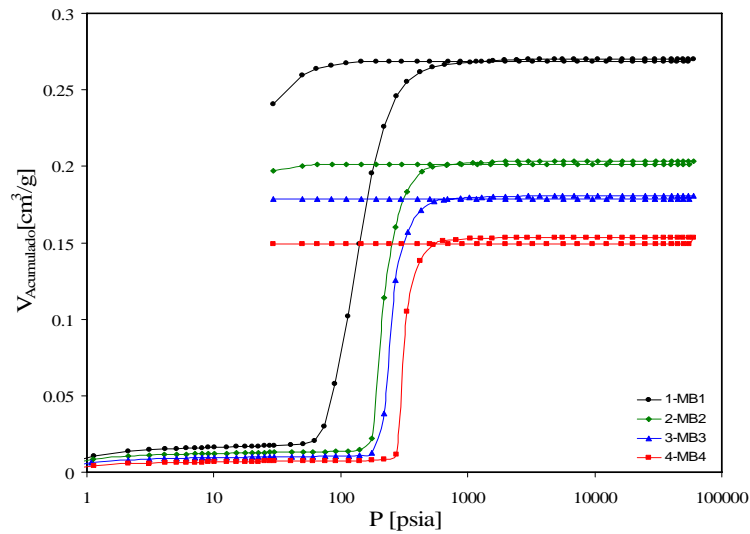


Figura 8. Volumen acumulado de poros.

Para determinar el volumen acumulado total de poro en la muestra MB4 (Figura 8) se aplicó una mayor presión como resultados de una

distribución del diámetro de partículas de los poros más estrecha como se puede ver en la Figura 9.

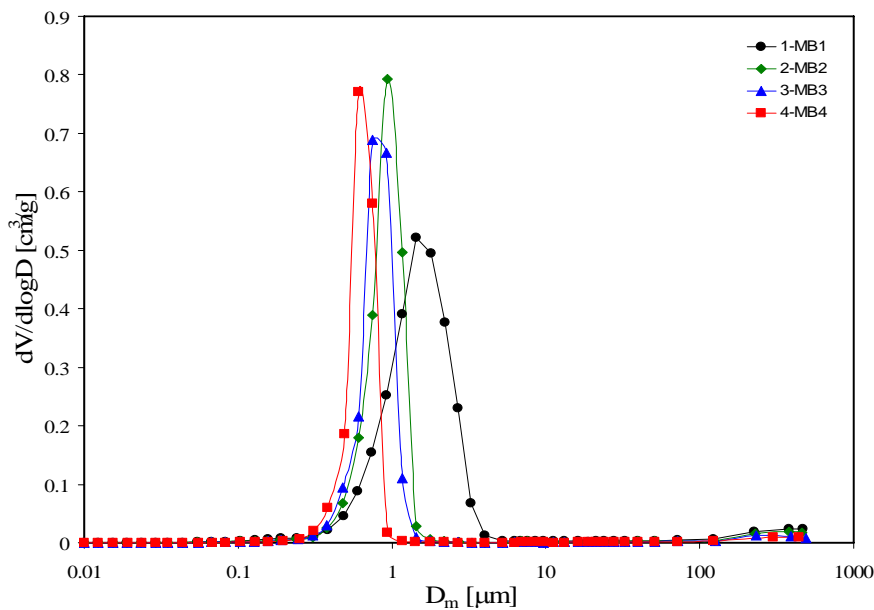


Figura 9. Distribución de poros.

Se observa que la distribución de poros (Figura 9) es muy estrecha para MB4, siendo similar a muestras ensayadas en (González y Delgado, 2005) en el CIPIMM. Esta distribución tiende a

ser unimodal y el diámetro de poros se encuentra aproximadamente entre 0,5-0,1 μm , centrados a los 0,67 μm , correspondiendo al menor diámetro de poros, encontrándose en el rango de membranas de microfiltración.

En la Figura 10. se puede observar el lote de soporte y membranas tubulares obtenidas, las

que presentaron buenas propiedades de resistencia mecánica.



Figura 10. Lote de Soportes de membranas Tubulares obtenidas en el desarrollo de la Investigación.

Se han obtenido resultados favorables en el tratamiento de agua en trabajos desarrollados en el CIPIMM con el empleo de membranas

cerámicas similares obtenidas con otras materias primas, (González y Delgado, 2005).

CONCLUSIONES

1. Se logra obtener membranas cerámicas mediante el empleo del método cerámico usando la técnica de moldeo.
2. Las materias primas cubanas empleadas en la formulación cumplen con los parámetros establecidos para este tipo de material.
3. Se obtuvo un lote de membranas tubulares cerámicas, con potencialidad para el empleo en el tratamiento de aguas y aguas residuales.

RECOMENDACIONES

Se debe realizar la caracterización estructural y funcional de las membranas cerámicas obtenidas (punto de burbuja, permeabilidad hidráulica), etc. en la continuidad de la investigación.

Evaluar las membranas desarrolladas en el tratamiento de aguas y aguas residuales.

BIBLIOGRAFIA

- Almandoz., M, C. 2009. Membranas cerámicas de microfiltración: Preparación, caracterización y aplicaciones. (Universidad de San Luis). Argentina (Tesis doctoral),
- Almandoz.,M .C. 2009. Flujo a través de membranas impulsado por presión. (Parte de un libro).
- Burgfels, G.; Kochloefl, K. 1989. Nickel catalyst on alumina-calcium aluminate support for the steam reforming of hydrocarbons, Pat. DE 3 705 183,
- Burggraaf A.J.; Keizer, K.; Hassel, B.A. 1989. Ceramic nanostructure materials membranes and composite layers, Solid State Ionics, 32/33 (parte 2), 771-772p.
- Burggraaf, A.J.; Cot, L.1996. Membrane Science and Technology: Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology, Amsterdam: Elsevier, (Serie: 4)
- Denbrovetskaya, E.N.; Levanyuk T.A.; Zaichuk I.A.; Sichkov O.N. 1989. Effect of alkaline additives on the activity and coking of a nickel catalyst for natural gas conversion, Kiev. Jim. Tekhnol, 3: 22-27,
- González, C. y Delgado, B. 2005. Tecnología para la producción de membranas (Informe de Investigación). La Habana, Cuba: Centro de

Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica.

Egiazarov, Yu.G; Potapova L.L.; Cherches, B.Kh; Savchits, M.F.1986. Support for a catalyst of pyrolysis of hydrocarbon raw material, Pat. SU 1 243 8112,

Kasabova, N.; Shishkov, D; Velinova, T.1988. Structure formation of high-temperature supports in the presence of additions, Sofia. Jim. Ind. 60(10), 456-458,

Marchese, J.; Amaral, M. Global symposium on recycling, waste treatment and clean technology Volume-11, Application of ceramic membrane to slaughterhouse. Wastewater treatment,

Yu Ch.; Klein, L.C. 1992. Supported alumina membranes by an in situ sol-gel method, J. Amer., Ceram. Soc., 75(9), 2613-2614,