

**ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PROTOTIPOS DE  
MEMBRANAS CERÁMICAS A BASE DE CAOLIN Y TIERRAS  
DIATOMÁCEAS DE LA REGIÓN DE BOYACÁ.**

**LUIS ALEJANDRO FONSECA PÁEZ**

**UNIVERSIDAD PEDAGÓGICA Y TECNOLÓGICA DE COLOMBIA  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES  
TUNJA  
2019**

**ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PROTOTIPOS DE  
MEMBRANAS CERÁMICAS A BASE DE CAOLIN Y TIERRAS  
DIATOMÁCEAS DE LA REGIÓN DE BOYACÁ.**

**LUIS ALEJANDRO FONSECA PÁEZ**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de  
Doctor en Ingeniería y Ciencia de los Materiales**

**Director:**

**Enrique Vera López**

**Físico**

**Doctor en Materiales**

**Codirector:**

**Gabriel Peña Rodríguez**

**Físico**

**Doctor en Ingeniería de Materiales**

**UNIVERSIDAD PEDAGÓGICA Y TECNOLÓGICA DE COLOMBIA  
FACULTAD DE INGENIERÍA**

**DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES**

**TUNJA**

**2019**

## **AGRADECIMIENTOS**

A: la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, mi Alma Mater.

A: la Universidad Francisco de Paula Santander.

Al Instituto Politécnico Nacional de México y su centro de investigación, en Ciencias aplicadas y tecnología avanzada CICATA.

A: ENRIQUE VERA LÓPEZ, Físico, Maestría en Física. Doctor en Materiales. Universitat Heidelberg (Ruprecht-Karls). Director Tesis Doctoral. UPTC.

A: GABRIEL PEÑA RODRÍGUEZ, Físico, Doctor en Ingeniería de Materiales. Codirector Tesis Doctoral. UFPS.

A: JUAN MARÍA MENENDEZ AGUADO, ingeniero de minas, Doctor en Ingeniería de minas, Universidad de Oviedo.

A: YANETH PINEDA TRIANA. Ingeniera metalúrgica. Doctorado en Ingeniería Mecánica y de Materiales. Universidad Politécnica de Valencia.

A: HÉCTOR JAIME DULCÉ MORENO. Físico. Doctor en Física. UFPS.

A: LORENA MARTÍNEZ MALDONADO. Estudiante de Doctorado del IPNM.

A: KAROL ROA BOHOQUEZ. Estudiante de Maestría del IPNM.

A: ALEJANDRO FONSECA BAYONA. Ingeniero industrial.

Al cuerpo docente y administrativo del Doctorado en Ingeniería y Ciencia de los Materiales, de la UPTC.

A todas aquellas personas que de una u otra forma colaboraron en la realización de esta tesis doctoral.

## Contenido

RESUMEN .....	1
ABSTRACT .....	2
INTRODUCCION .....	3
1. MARCO TEORICO.....	5
1.1. Arcillas .....	5
1.2. Caolín .....	7
1.3. Tierra diatomácea. ....	8
1.4. Membranas. ....	10
1.4.1. Configuración de las Membranas.....	13
1.4.2. Procesos de Elaboración de Membranas Cerámicas .....	14
1.4.3. Caracterización de las membranas .....	16
2. ANTECEDENTES .....	18
3. JUSTIFICACION .....	22
4. OBJETIVOS.....	24
4.1. Objetivo General.....	24
4.2. Objetivos Específicos.....	24
5. MATERIALES Y MÉTODOS.....	25
5.1. Metodología.....	25
5.3. Conformación de las membranas cerámicas por el proceso de colado.....	30
5.4. Conformación de las membranas cerámicas por el proceso de prensado .....	31
5.5. Caracterización de las membranas cerámicas .....	31
5.6. Medidas de Tortuosidad .....	32
5.7. Medidas de Permeabilidad .....	34
5.7 Evaluación de las membranas cerámicas como agente filtrante de metales.....	36
6. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	39
6.1. Microscopía electrónica de barrido.....	39
6.2. Fluorescencia de Rayos X .....	46
6.3. Difracción de Rayos X.....	48
6.4. Medidas de Tortuosidad y Permeabilidad.....	62
6.5. Evaluación de las membranas cerámicas en la remoción de metales pesados .....	65
CONCLUSIONES .....	69
RECOMENDACIONES .....	72
BIBLIOGRAFIA .....	73

## LISTA DE TABLAS

	Pág.	
Tabla 1	Principales propiedades de las arcillas	7
Tabla 2	Configuraciones de las membranas	13
Tabla 3	Ficha Técnica de los estándares empleados para preparar el agua contaminad	37
Tabla 4	Nomenclatura de las membranas cerámicas	38
Tabla 5	Mediciones a partir de las micrografías de MEB	42
Tabla 6	Análisis elemental de las muestras conformadas por el proceso de colado	43
Tabla 7	Análisis elemental de las muestras conformadas por el proceso de prensado	46
Tabla 8	Composición química de las membranas conformadas por el proceso de colado en % peso	47
Tabla 9	Composición química de las membranas conformadas por el proceso de prensado en % peso	47
Tabla 10	Resumen de Fases cristalinas y su cuantitativo identificadas en los patrones de las muestras sintetizadas por el proceso de colado	57
Tabla 11	Información cristalográfica de las fases mineralógicas identificadas	57
Tabla 12	Resumen de Fases cristalinas y su cuantitativo identificadas en los patrones de las muestras sintetizadas por el proceso de prensado	61
Tabla 13	Propiedades texturales de las membranas conformadas por el proceso de colado	64
Tabla 14	Propiedades texturales de las membranas conformadas por el proceso de prensado	64
Tabla 15	Valores de permeabilidad en diferentes medios porosos	65
Tabla 16	Eficiencia de remoción de metales de las membranas	66
Tabla 17	Eficiencias totales de remoción de metales de las membranas	68

## LISTA DE FIGURAS

		Pág.
Figura 1	Esquema general de clasificación de los materiales arcillosos de aplicación cerámica	5
Figura 2	Yacimientos de Diatomita en el Departamento de Boyacá.	10
Figura 3	Tipos de filtración por membrana, por rango de poro y presión aplicada	12
Figura 4	Modos de operación de las membranas. a) Filtración Frontal. b) Filtración tangencial	14
Figura 5	Caracterización de las materias primas	25
Figura 6	Determinación de variables y elaboración de las membranas cerámicas	26
Figura 7	Proceso de conformación de las membranas por el proceso de colado	30
Figura 8	Prensa Hidráulica empleada	31
Figura 9	Diagrama esquemático del equipo para la medición factor de forma (F)	33
Figura 10	Diagrama de bloques de tarjeta de adquisición de datos	34
Figura 11	Permeámetro de carga variable	35
Figura 12	Microfotografías a una magnificación de 5000X de las membranas cerámicas conformadas por el proceso de colado. a) C1, b) C2, c) C3, d) C4, e) C5, f) C6	40
Figura 13	Microfotografías a una magnificación de 5000X de las membranas cerámicas conformadas por el proceso de prensado. a) P1, b) P2, c) P3, d) P4, e) P5, f) P6	45
Figura 14	Patrones DRX y especies encontradas en los polvos de diatomita	49
Figura 15	Patrones DRX y especies encontradas en los polvos de Caolín	51
Figura 16	Patrones DRX de las membranas cerámicas conformadas por colado. Se muestran en rojo los puntos experimentales, en negro el patrón calculado de acuerdo al método de Le Bail y en azul la diferencia entre los patrones calculado y experimental. Las barras verticales corresponden a las posiciones de Bragg. a) C1, b) C2 c) C3 d) C4, e) C5, f) C6	53
Figura 17	Patrones DRX de las membranas cerámicas conformadas por prensado. Se muestran en rojo los puntos experimentales, en negro el patrón calculado de acuerdo al método de Le Bail y en azul la diferencia entre los patrones calculado y experimental. Las barras verticales corresponden a las posiciones de Bragg. a) P1, b) P2 c) P3 d) P4, e) P5, f) P6.	58
Figura 18	Diagramas de especiación: a. Cd, b. Pb y c. Cu.	67

## RESUMEN

Se elaboraron y caracterizaron membranas cerámicas de forma circular, conformadas por procesos de colado y prensado a partir de arcillas tierras diatomáceas (60%), caolín (30%) y carbonato de calcio (10%) de la región de Boyacá, sinterizadas en rangos de temperatura entre 800 y 1100 °C. La caracterización estructural se realizó con microscopía electrónica de barrido, se analizó la composición química elemental con espectroscopía de energía dispersada y fluorescencia de rayos X, al igual que las fases mineralógicas presentes en la estructura cristalina con difracción de rayos X. Se evaluó y se construyó el sistema para medir la tortuosidad y la permeabilidad por agua. Y se evaluó la eficiencia de las muestras en el proceso de remoción de Cd, Pb y Cu en aguas con espectroscopía de emisión atómica con plasma inductivo. Se evidencia como para membranas conformadas por el proceso de colado se reportan valores más altos de densidad aparente, porosidad y tortuosidad. La temperatura de sinterización influye en la morfología, en especial en la estructura porosa de la diatomita, en la composición de las fases mineralógicas y en los porcentajes de remoción de metales. Se tiene una eficiencia total de remoción del 100% para la muestra conformada por colado y sinterizada a 900 °C.

## ABSTRACT

Prototypes of circular ceramic membranes, based on diatomaceous earth (60%), kaolin (30%) and calcium carbonate (10%) from the Boyacá region, were elaborated and characterized, two forming processes were used, the first by casting in plaster molds and the second by Uniaxial pressing, the samples were sintered at six different temperatures, from 800 °C to 1100 °C. The structural characterization was carried out with scanning electron microscopy, the elemental chemical composition was analyzed with scattered energy spectroscopy and X-ray fluorescence, as well as the mineralogical phases present in the crystal structure with X-ray diffraction. The system to measure tortuosity and water permeability was constructed and evaluated. Moreover, the efficiency of the samples in the process of removal of Cd, Pb and Cu in water with atomic emission spectroscopy with inductive plasma was evaluated. It is evident how higher values of apparent density, porosity and tortuosity are reported for membranes formed by the casting process. The synthesis temperature influences the morphology, especially in the porous structure of the diatomite, in the composition of the mineralogical phases and in the percentages of metal removal. There is a total removal efficiency of 100% for the sample formed by casting and sintering at 900 °C.



## INTRODUCCION

El mundo experimenta una crisis ecológica claramente perceptible producida por las formas industriales de producción y el consumo masivo. Problemáticas como la contaminación del agua colocan en riesgo la seguridad alimentaria global; de acuerdo con el panorama mundial del International Food Policy Research Institute (IFPRI), la demanda de agua está creciendo rápidamente, convirtiéndolo en la actualidad en un frágil recurso. De igual forma, la contaminación de la atmosfera por gases, ha afectado no sólo al planeta sino a la población en general, con cambios climáticos fuertes y efecto invernadero, factores que aumentan los índices de calentamiento global. El carbono proveniente de la actividad industrial produjo cerca de 564 millones de toneladas, esto significa un incremento del 6% entre 2009 y 2011 (Instituto Nacional de Estadística y Geografía, 2011). Es clara, la necesidad de cambiar el destino del agua con el fin de compensar la poca eficacia en su uso, es de vital importancia comenzar a generar alternativas sostenibles frente a la crisis del agua que podría generarse a partir de 2025 (Magistocchi, 2010), para lograr de esta forma un uso más eficiente en el aprovechamiento de tan preciado e indispensable recurso.

Por otro lado, una de las actividades de la región del Departamento de Boyacá es el sector extractivo, que para el 2016 tuvo una participación en el PIB del 10,5%. Dentro de este sector se encuentra la extracción de minerales no metálicos que representa el 9,8% del mismo (Cámara de comercio de Tunja, 2018), lo cual es de especial interés para el proyecto ya que Boyacá se encuentra en la cordillera oriental (zona centro), lo que lo convierte un potencial minero ya que cuenta con yacimientos de arcillas blancas principalmente de origen sedimentario, de tipo lacustre y coluvial (Sánchez y Merchán 2007), que son utilizados para la fabricación de artesanías y a

nivel industrial en la elaboración de materiales para el sector de la construcción, utilizando métodos tradicionales de fabricación de los productos.

De acuerdo con la agenda interna departamental este sector minero y energético ocupaba en 1990 el tercer lugar en la estructura sectorial del PIB de Boyacá, sin embargo, en el año 2008 se posicionaba en último lugar, por ende, es necesario brindar un nuevo impulso a esta actividad, lo que requiere, la creación de estrategias basadas en investigación, para atraer inversión y de esta forma emprender proyectos con un alto componente tecnológico.

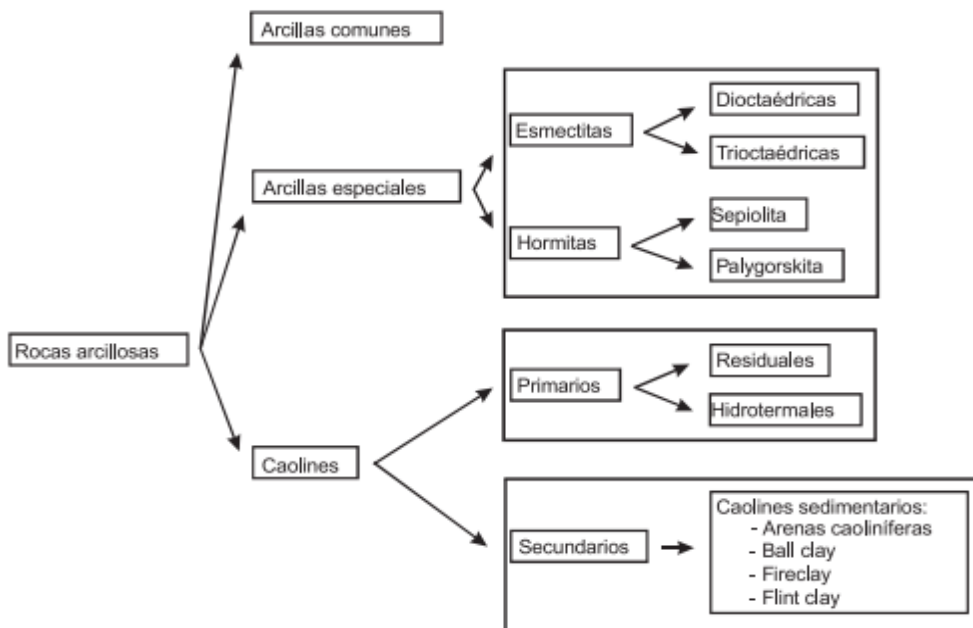
Por lo anterior en este trabajo se presenta la elaboración y caracterización de prototipos de membranas circulares cerámicas conformadas por tierras diatomáceas, caolines y carbonato de calcio de la región de Boyacá, elaboradas mediante los procesos de prensado uniaxial y colado, a temperaturas de sinterización entre 800 y 1100 °C. Se reporta la caracterización morfológica, química y estructural de la materia prima empleada y de los prototipos obtenidos, así como las propiedades de permeabilidad y tortuosidad en agua y posterior evaluación en cuanto a la eficiencia de remoción de Pb, Cd y Cu en aguas con el fin de buscar alternativas para el mejoramiento de la calidad del agua.

# 1. MARCO TEORICO

En este capítulo se describen conceptos teóricos básicos para el desarrollo de la propuesta, de igual forma se presenta el estado del arte en cuanto a las materias primas empleadas y los procesos de conformación de las membranas.

## 1.1. Arcillas

Desde el punto de vista mineralógico, engloba a un grupo de minerales (minerales de la arcilla), filosilicatos en su mayor parte, cuyas propiedades físico-químicas dependen de su estructura y de su tamaño de grano, muy fino (inferior a 2  $\mu\text{m}$ ) (García y Suarez, 2010). Las arcillas están englobadas dentro del grupo de yacimientos minerales no metálicos y se han dividido, desde el punto de vista cerámico-geológico como lo presenta la Figura 1 (Díaz y Torrecillas, 2002).



**Figura 1. Esquema general de clasificación de los materiales arcillosos de aplicación cerámica.** Fuente: Díaz y torrecillas (2002).

Por “arcilla común” o “common clay” (“miscellaneous clay”) se sobreentiende a toda materia prima arcillosa de amplia distribución de afloramiento, que, por sus propiedades físicas y sus no muy exigentes especificaciones químico-mineralógicas, se utiliza, principalmente, en el sector cerámico de la construcción y en alfarería. (Bartolomé, 1997). El término “arcillas especiales” engloba a un conjunto de arcillas comerciales con una mineralogía concreta y unas propiedades físicas determinadas. Están compuestas por minerales arcillosos de dos grupos diferentes (el grupo de las esmectitas y el grupo de las hormitas), pero con un origen geológico íntimamente relacionado entre sí (García, 1992). Se entiende por caolín a toda roca masiva compuesta esencialmente por materiales arcillosos con bajo contenido en hierro y generalmente de color blanco o casi blanco. Los minerales arcillosos del caolín son silicatos hidratados de aluminio de composición aproximada  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  siendo la caolinita el mineral principal que caracteriza a la mayor parte de los caolines, pero tanto la caolinita como otros minerales del grupo pueden presentarse en mayor o en menor grado dentro de los caolines (Ross y Kerr, 1996). En la Tabla 1 se presentan las propiedades más representativas de las arcillas.

Superficie específica	Se define como el área de la superficie externa más el área de la superficie interna (en el caso de que esta exista) de las partículas constituyentes, por unidad de masa, expresada en m <sup>2</sup> /g. Las arcillas poseen una elevada superficie específica, muy importante para ciertos usos industriales en los que la interacción sólido-fluido depende directamente de esta propiedad.
Capacidad de Intercambio catiónico	Es equivalente a la medida del total de cargas negativas del mineral. Las arcillas son capaces de cambiar, fácilmente, los iones fijados en la superficie exterior de sus cristales, en los espacios interlaminares, o en otros espacios interiores de las estructuras, por otros existentes en las soluciones acuosas envolventes
Capacidad de absorción	Está directamente relacionada con las características texturales (superficie específica y porosidad). Algunas arcillas encuentran su principal campo de aplicación en el sector de los absorbentes ya que pueden absorber agua u otras moléculas en el espacio interlaminar o en los canales estructurales.
Hidratación e hinchamiento	La absorción de agua en el espacio interlaminar tiene como consecuencia la separación de las láminas dando lugar al hinchamiento. Este proceso depende del balance entre la atracción electrostática catión-lámina y la energía de hidratación del catión
Plasticidad	Esta propiedad se debe a que el agua forma una envuelta sobre las partículas laminares produciendo un efecto lubricante que facilita el deslizamiento de unas partículas sobre otras cuando se ejerce un esfuerzo sobre ellas. La plasticidad es la característica más sobresaliente de las arcillas, ya que gracias a ella, el objeto modelado conserva la forma

**Tabla 1. Principales propiedades de las arcillas.** Fuente: García (2002).

## 1.2. Caolín

Formado a partir de la meteorización y de la alteración hidrotermal de los feldespatos en rocas graníticas y rocas metamórficas. La estructura de la caolinita está formada por una capa de tetraedros de sílice y otra de octaedros de alúmina, combinadas de tal forma que los vértices libres de los tetraedros de sílice están en uno de los planos aniónicos de los octaedros. En el plano común a tetraedros y octaedros, los 2/3 de los huecos están ocupados por oxígenos y el resto por

oxhidrilos. Por su parte, en la capa octaédrica, solamente 2/3 de los huecos están ocupados por aluminios distribuidos hexagonalmente en el centro de la capa (Mesa, 1992).

La composición mineralógica de un caolín bruto consiste en caolinita/haloisita, cuarzo, feldespatos y micas. Además, en función de la roca de procedencia, se presenta una corte de minerales accesorios. Los más frecuentes de estos son: óxidos de hierro y titanio, gibsita, alófana, esmectitas, cloritas, carbonatos y piritita (Prasad, et al 1991). Tampoco es rara la presencia de materia orgánica de escasa madurez. Como la caolinita tiene un tamaño de partícula muy pequeño, el lavado de las fracciones groseras conduce a un material con alto contenido en caolinita y pequeñas cantidades de cuarzo, mica, feldespatos y óxidos de hierro. Es evidente que cuanto mayor sea el contenido en fracciones finas de un caolín bruto, mayor será también su porcentaje en caolinita (Conde, et al, 1990).

En el caso de Boyacá, existen grandes reservas de caolín o arcillas caoliníticas plásticas en la Formación Cumbre, éstas ofrecen buena calidad para la industria cerámica especialmente en la elaboración de porcelana eléctrica, producción sanitaria y de pisos, ya que su color en el proceso de cocción (a temperaturas entre 850 y 1450 grados centígrados) es blanco, lo cual es indispensable para estos productos. Este mineral se explota de una manera intensiva en el Municipio de Arcabuco, pero su exposición alcanza hasta el Municipio de Santa Sofía (Parra y Silva, 2000).

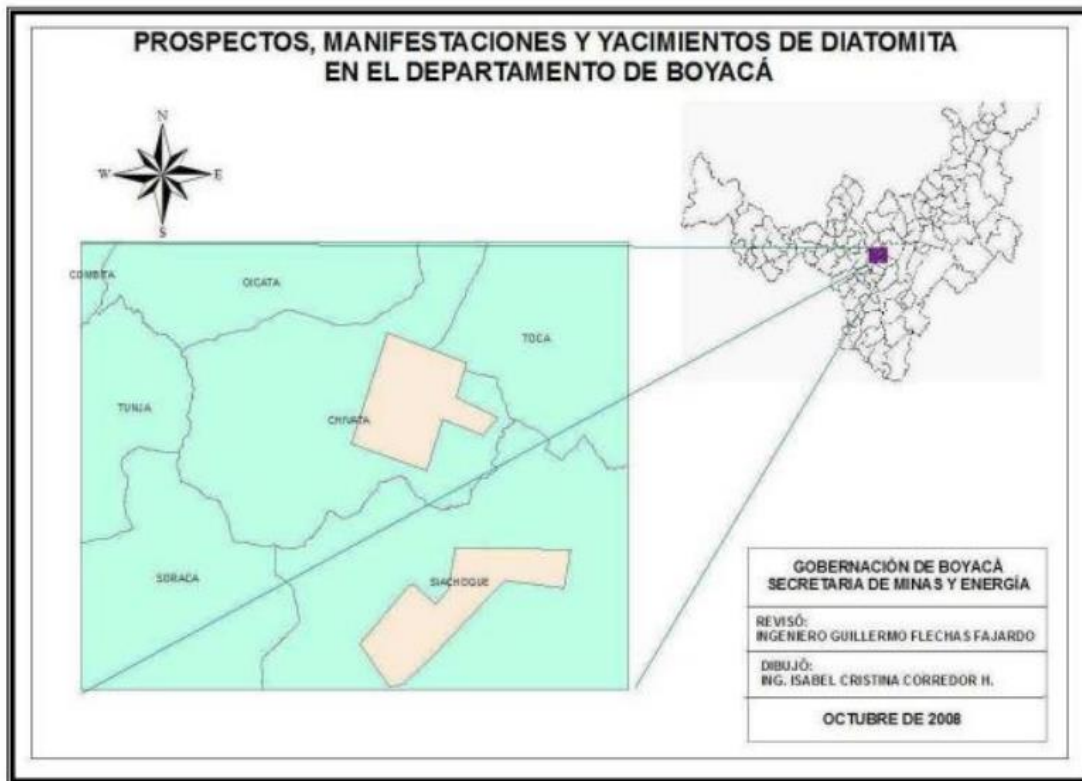
### **1.3. Tierra diatomácea.**

Las diatomitas son esqueletos de algas unicelulares microscópicas, de composición silícea, depositadas en lechos acuíferos que al secarse se fosilizaron y se comprimieron formando roca (Baglione, 2011).

La tierra de diatomea está formada en su mayor parte (86%) por sílice amorfa y por numerosos minerales entre macroelementos (Ca, P, Na, K, Mg) y microelementos vestigiales, estos últimos agrupados como esenciales (Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Zn), contaminantes (Al, Ba, Sr, Ti) y tóxicos (As, Pb, Cd, Hg, Cr, Sn). Sin embargo, no todas las tierras son iguales, sino que varían en su composición mineral según sea la cantera de la cual provengan (Lartigue, 2003).

Las diatomitas se han utilizado comúnmente en la purificación de agua, filtración de fluidos comerciales, clarificaciones de líquidos y jugos y para la separación de diversos aceites y químicos (Korunic, 1998). Las propiedades de adsorción de la diatomita hacia los iones de metales pesados se han reportado en la bibliografía (Al-degs et al., 2001; Dantas et al., 2001; Al-Ghouti et al., 2004).

En Boyacá, se tiene información de manifestaciones y yacimientos de este mineral en la provincia de Centro especialmente en regiones de los municipios de Tunja, Soracá, La Uvita, Chinavita y Oicatá, correspondientes a la cordillera oriental de Colombia (Ver Figura 2) (Merchán, et al, 2007).



**Figura 2. Yacimientos de Diatomita en el Departamento de Boyacá.** Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia (2013).

#### 1.4. Membranas.

Se denomina membranas a las barreras delgadas entre dos fases, a través de las cuales, bajo la acción de una fuerza (normalmente una diferencia de presión o de concentración), tiene lugar un transporte (Benito, et al, 2008). Los requisitos que debe cumplir una membrana son una alta permeabilidad y selectividad, resistencia mecánica adecuada, estabilidad química y térmica en las condiciones de trabajo, baja velocidad de obstrucción, un largo y fiable funcionamiento y una relación coste/producción mejor que otros procesos de separación (Drioli y Nakagaki, 2013).



Atendiendo a su naturaleza, las membranas se dividen en dos grandes grupos: orgánicas, las cuales se obtienen a partir de diferentes polímeros homogéneos, como el polietileno, el polipropileno, el acetato de celulosa o las poliamidas y las membranas inorgánicas conformados con metales, vidrios porosos o cerámicos (Zeman, 2009). Las membranas poliméricas son dominantes en el tratamiento del agua y la desalinización, sin embargo, presentan inconvenientes, como la pobre estabilidad a largo plazo, el ensuciamiento fácil y la corta vida útil, lo cual limita sus aplicaciones (Kayvani, et al, 2018), en cuanto a las membranas inorgánicas, éstas poseen mejores propiedades, como altas estabilidades químicas, térmicas y mecánicas (Yoshino, Suzuki, et al, 2005), que las hacen adecuados para su uso en ambientes corrosivos y de alta temperatura (Benfer y Popp, et al, 2001).

Básicamente un proceso con membrana es una filtración a presión, que dependiendo de los tamaños de los poros puede separar desde sólidos suspendidos hasta sólidos disueltos (Padaki, Murali, et al, 2015), según el tamaño de poro de la membrana, hay cuatro procesos en la tecnología impulsada por presión: microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (OI) (Van der Bruggen, et al, 2003), de acuerdo a esto se pueden categorizar las membranas para su respectivo uso como se presenta en la Figura 3.

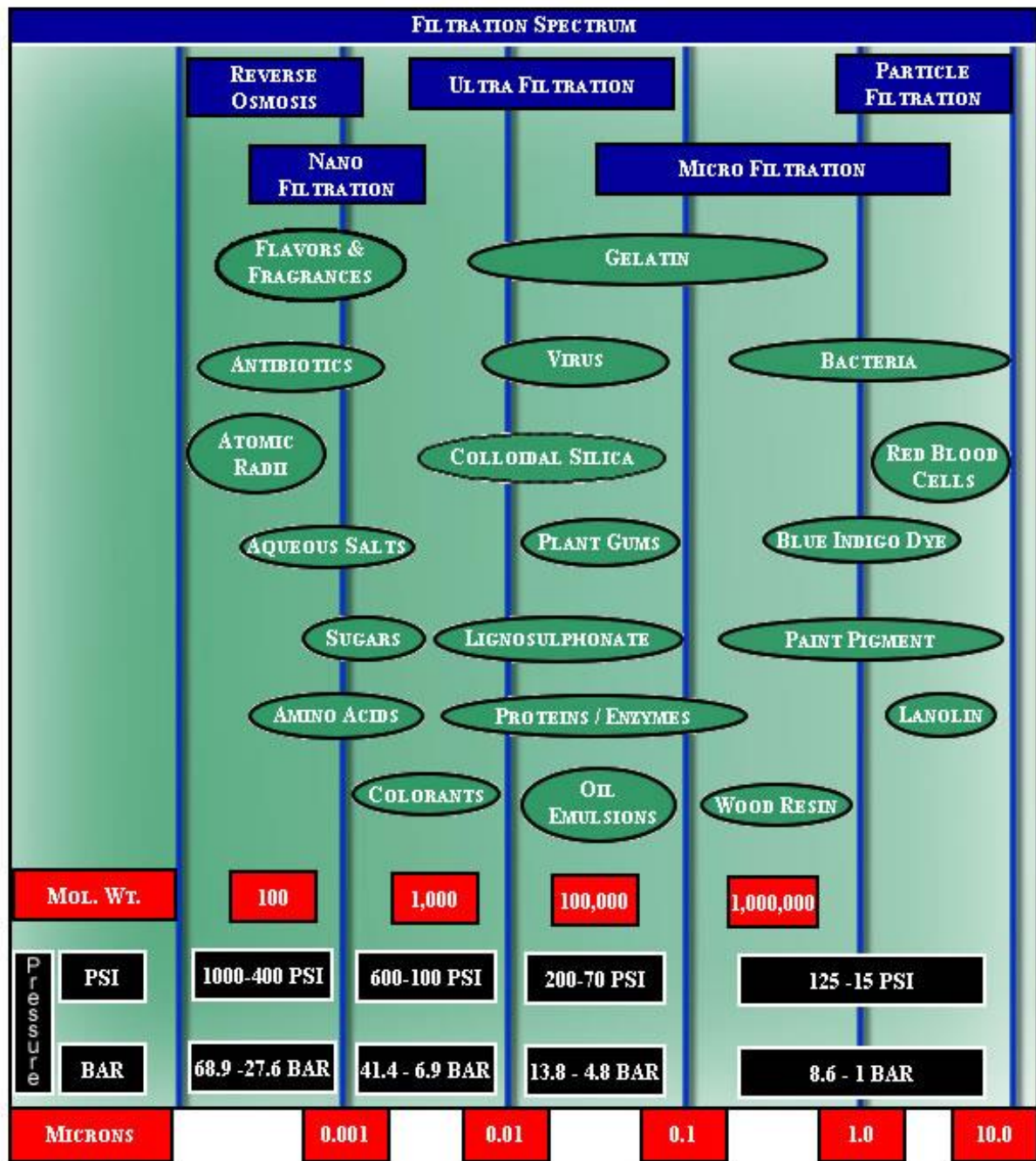



Figura 3. Tipos de filtración por membrana, por rango de poro y presión aplicada. Fuente: GEA Filtration. (2010).

### 1.4.1. Configuración de las Membranas

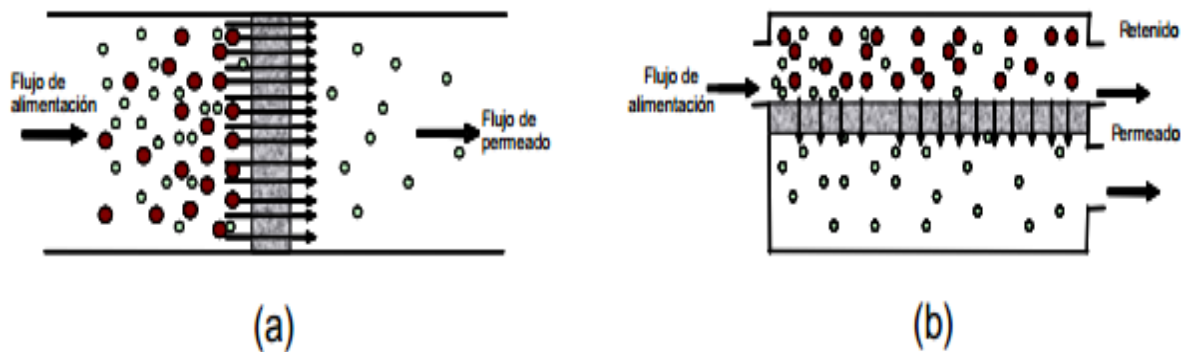
Las membranas se pueden configurar de diferentes maneras, las más reconocidas se presentan en la Tabla 2. Para el proyecto en mención se elaborarán prototipos de membranas cerámicas de módulo en forma disco.

**Tabla 2. Configuraciones de las membranas**

Configuración de la Membranas	Ilustración
<p><u>Módulos Planos:</u> Se emplean una serie de membranas planas conformado un arreglo tipo sándwich.</p>	
<p><u>Módulos de lámina en espiral:</u> Se construyen usando láminas de membranas planas, que conforman una especie de bolsillo formado de la unión de dos láminas, separadas por un soporte poroso.</p>	
<p><u>Módulos Tubulares o de Disco:</u> Están constituidos por un conjunto de elementos filtrantes, autosoportados de geometría tubular o multicanal.</p>	<p style="text-align: center;"><b>Elementos filtrantes</b></p>  <p style="text-align: center;">Tubular                      Multicanal</p>
<p><u>Módulos Capilares o de Fibra Hueca:</u> Son cartuchos que contienen haces de 45 a 300 fibras, las cuales se orientan en paralelo.</p>	

Fuente: Zapata, (2008).

Las membranas presentan dos modos de operación, el primero de forma frontal o perpendicular (Ver Figura 4a), en el cual se puede utilizar como fuerza impulsora el vacío, la presión, la fuerza centrípeta o incluso la fuerza de gravedad, y el segundo modo, por filtración tangencial (Ver Figura 4b), en el que se trabaja a presión positiva como fuerza impulsora (Guizard, 1999).



**Figura 4. Modos de operación de las membranas. a) Filtración Frontal. b) Filtración tangencial.** Fuente: Guizard, (1999)

#### 1.4.2. Procesos de Elaboración de Membranas Cerámicas

La estructura típica de una membrana porosa cerámica corresponde a un sistema multicapa. Estos sistemas son estructuras asimétricas que constan, entre otras partes de un soporte poroso, que suele obtenerse principalmente por extrusión, prensado o colado (Toshinori, 2001). Estas técnicas tradicionales, consisten básicamente en la adecuación de los polvos cerámicos seguida de un proceso de conformado o de deposición, secado y sinterización. Los factores que determinan la estructura final del producto son los tamaños de grano y los aditivos añadidos (Lázaro, 2004).

- Extrusión. En la extrusión, mediante la aplicación de un esfuerzo, se hace pasar una pasta cerámica por una boquilla. El transporte de la masa se produce en contra de las fuerzas de rozamiento internas (entre las partículas y la pared) y en contra de las fuerzas de rozamiento con

las paredes de la boquilla (Gippini, 2001). Para este proceso es muy importante la pasta cerámica los tres aspectos fundamentales que se deben tener en cuenta para lograr unas condiciones de extrusión idóneas, son la naturaleza del material, tamaño de partícula y contenido de agua (Lázaro, 2001)

- Prensado. En el prensado, a diferencia de la extrusión (en donde las partículas están rodeadas por una película de agua), las fuerzas de rozamiento internas son más elevadas, ya que aquí las partículas rozan unas con otras, por lo que la energía necesaria para conformar la pieza es bastante mayor (Vercauteren, 1998). Este proceso se realiza con materias primas en forma polvo, luego se mezclan con un aglutinante para que mejore su compactación y finalmente, se les aplica presión para darles forma. Tras este proceso de prensado, las partículas de polvo se tocan unas con otras, y se lleva a cabo un sinterizado que desarrolle la microestructura y propiedades requeridas (Sánchez,2007).

-Procesamiento por colado. Utilizando esta técnica no sólo se pueden obtener soportes macroporosos, también capas intermedias y capas finales. Se mejora la adherencia de estas capas, permitiendo que se infiltre una pequeña parte de la suspensión en los poros del material que se desea recubrir, por lo que hay que tener en cuenta los tamaños de poro del material que se va a recubrir y el tamaño de partícula de la suspensión (Shi-Hee, et al, 2002). El proceso de conformación por colado consiste en la consolidación de partículas de una suspensión acuosa de polvos cerámicos (suspensión) mediante la eliminación del líquido absorbente en un molde, normalmente de yeso, para esto es necesario desarrollar una formulación (aditivo + moldeo de polvo cerámico) apropiada, según las características de cada polvo cerámico, ya que si la barbotina

no se dispersa bien esta puede generar piezas defectuosas con paredes irregulares y con propiedades mecánicas y estructurales inferiores después de la sinterización (Morelli, et al, 2003).

### 1.4.3. Caracterización de las membranas

- Caracterización Estructural y Elemental. Consiste en la obtención de datos como el área superficial, el tamaño y volumen de poro, la morfología, composición química y determinación de las fases mineralógicas presentes en la estructura cristalina. Todo lo anterior se realiza con técnicas ampliamente conocidas como lo son fisisorción de Nitrógeno, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de energía dispersada, difracción de rayos X y fluorescencia de rayos X.

- Permeabilidad. Capacidad que tiene un material de permitirle a un flujo que lo atraviese sin alterar su estructura interna, en un parámetro importante que caracteriza la eficiencia de una membrana, para el presente proyecto se medirá la permeabilidad en agua de las membranas elaboradas. La permeabilidad en agua se calculará de acuerdo a la ecuación de permeabilidad hidráulica (Almandoza et al, 2004) la cual está dada por la ecuación 1:

$$J = \frac{n\pi r^4 \Delta p}{8\mu l} = L_h \Delta \quad \text{(Ecuación. 1)}$$

Donde  $J$  ( $\text{m}^3/\text{m}^2 \text{ s}$ ) es el flujo de líquido a través de la membrana,  $\Delta p$  (kPa) es el cambio de presión transmembrana,  $\mu$  ( $\text{ML}^{-1} \text{ t}^{-1}$ ) es la viscosidad del agua,  $l$  es la longitud del poro,  $\epsilon$  ( $= n\pi r^2$ ) es la porosidad de la membrana. El radio medio de poro ( $r_1$ ) (Ecuación 2) de la membrana es entonces evaluado suponiendo presencia de poros cilíndricos en la matriz de la membrana utilizando la siguiente ecuación:

$$r_l = \left[ \frac{8\mu l L_h}{\varepsilon} \right]^{0.5} \quad \text{(Ecuación. 2)}$$

- Tortuosidad. La tortuosidad se define como la relación entre la longitud real a la cual el fluido se desplaza en el interior de un medio ( $L_e$ ) y el espesor del medio ( $L$ ), por lo que se puede expresar de acuerdo a la ecuación 3:

$$\tau = \varepsilon F \quad \text{(Ecuación. 3)}$$

Donde  $\varepsilon$  es la porosidad de la membrana y  $F$  es el factor de medición, el cual está dado entre la razón de la resistividad eléctrica del medio poroso completamente saturado con una solución conductora ( $\delta_m$ ) ( $\Omega \cdot m$ ) y la resistividad de la solución por sí sola ( $\delta_s$ ) ( $\Omega \cdot m$ ).

- Porosidad. Es una medida de espacios vacíos en un material, y es una fracción del volumen de huecos sobre el volumen total, entre 0-1, o como un porcentaje entre 0-100%. La porosidad total se hallará de acuerdo a lo planteado por los autores anteriormente mencionados, conforme a la siguiente ecuación:

$$\varepsilon = 1 - (\rho_b / \rho_s) \quad \text{(Ecuación. 4)}$$

Donde  $\rho_b$  es la densidad aparente de la membranas (masa / volumen total de la muestra) ( $g/cm^3$ ) y  $\rho_s$  es la densidad de la fase sólida la cual se mide con un picnómetro.

## 2. ANTECEDENTES

Santafé y Miranda (2007) estudiaron el efecto de la temperatura y tiempo de cocción en la porosidad de probetas o base de arcillas caolinitas mezcladas con diferentes porcentajes en peso de diatomitas y piedra pómez. Se concluye que la mezcla ideal debe estar compuesta por 55% de arcilla caolinítica, 45 % de tierra diatomácea, 100 % de agua y 0,35% de TPF, a una temperatura de 800°C y un tiempo de cocción de 1 hora, para lo cual se presenta un porcentaje de porosidad total del 74% y un porcentaje de absorción del 76%, siendo el más próximo al comparado por Katadyn, el producto comercial.

Por otro lado, Bonilla y Rangel (2007) construyeron un prototipo cerámico para microfiltración de agua a nivel doméstico por el método de colado, empleando tierra diatomácea y caolín, además, realizaron un análisis físico-químico y microbiológicos de las aguas microfiltradas. Se concluye que a medida que se incrementaba el porcentaje de diatomita, disminuye la densidad y aumenta el porcentaje de absorción y por ende el porcentaje de porosidad.

De las investigaciones anteriores se tomará como referencia, la proporción de tierra diatomácea y de caolín que se concluyó como la óptima, al igual que se usarán parámetros propios del proceso de conformado con el fin de evaluar los métodos y otros insumos a emplear para la realización de las membranas.

De igual forma en esta propuesta se establece el uso de carbonato de calcio, de forma adicional a lo planteado por los autores anteriores, esto, basado en lo reportado por Simãoa, et al (2014), los cuales emplean el carbonato como agente poroso para la elaboración de membranas de bajo costo.



Esta elección se debe básicamente a que bajo condiciones de sinterización, el carbonato se disocia en óxido de calcio y dióxido de carbono, al ser este último un gas, intentará escapar hacia la superficie generando canales porosos en la estructura de la membrana.

Así mismo, Fonseca (2009), reporta resultados sobre la viabilidad del uso de diatomita como agregado para la fabricación de ladrillos alivianados para el sector de la construcción, indicando la factibilidad técnica de lograr ladrillos más livianos que los tradicionales; también de acuerdo con pruebas industriales de aplicación de la diatomita en la industria alfarera se determinó que ésta actúa como alivianante, además que se concluye que la pérdida de peso es directamente proporcional a la cantidad de diatomita adicionada.

La investigación en mención aporta el reconocimiento y evaluación geológica de los depósitos de diatomitas en la región de Boyacá, además que presenta la caracterización estructural, física y mineralógica de la materia prima, lo que facilita el manejo de los polvos de diatomitas para la elaboración de las membranas.

Ahora bien, Nandi, Uppaluri y Purkait (2007), en su investigación, reportan la fabricación de membranas mesoporosas de costos bajos, elaboradas a base de caolín y otros materiales como el cuarzo, carbonato de sodio, carbonato de calcio, ácido bórico y metasilicato de sodio por el método de colado. Como variable emplearon diferentes temperaturas de sinterización desde 850 a 1000 °C, el análisis de la membrana se llevó a cabo usando termogravimetría, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. De igual forma S. Parma y P Chowdhury (2014) prepararon y caracterizaron membranas cerámicas para microfiltración para el tratamiento de aguas residuales

contaminadas con grasa, por el método de colado, también se varió la temperatura de sinterización, pero en rangos desde los 550 hasta los 800°C, también se evaluó la permeabilidad por agua y aire de la membrana cerámica.

Las investigaciones anteriores aportan las bases metodológicas para la conformación de las membranas tanto del proceso de colado como de los aditivos químicos necesarios para lograr una buena compactación de los polvos.

Estudios similares como los de Belibi Belibia, et al, 2014, elaboraron membranas para microfiltración con arcillas de la región camerunés mediante el método de prensado axial, como agente poroso emplearon aserrín de tamaño de partícula promedio de 50  $\mu\text{m}$ , la temperatura de sinterización usada fue de 1100 °C y la configuración de la membrana fue en forma de disco. R. Colle, et al, 2011, también fabricaron membranas por prensado isostático a base de alúmina y zircón, como agente poroso emplearon sacarosa y como aglutinante PVB y alcohol isopropílico, la temperatura de sinterización usada fue de 1500°C.

De las investigaciones anteriores, se tomará como referencia la presión empleada para el prensado axial, al igual que se evaluará según los resultados obtenidos, el tipo de aglutinante a emplear, se usará la rampa de calentamiento y curva de cocción planteada. Por último, se empleará el diseño metodológico reportado por P. Belibi Belibia, et al (2014), para el proceso de conformado de las membranas por el método de prensado Uniaxial.

Moreiraa, et al, (2003), en su investigación, reportan la influencia de diversos parámetros estructurales, tales como la porosidad, tortuosidad, superficie y diámetro de poro, en la predicción de la permeabilidad de las espumas cerámicas. De acuerdo a lo planteado en este trabajo se realizará el montaje del equipo de permeabilidad y tortuosidad, teniendo en cuenta las bases teóricas establecidas.

En cuanto a investigaciones sobre membranas cerámicas reportadas en Colombia se presentan dos estudios importantes, el primero de Camargo y Galindo (2005) sobre la obtención de sustratos cerámicos para membranas, en el cual se elaboraron soportes para membranas inorgánicas usando a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como componente base y empleando como aglutinantes pseudoboehmita y silica coloidal, y como coadyuvante de sinterizado un óxido hidratado de magnesio; todas estas sustancias fueron sintetizadas mediante el empleo de procesos Sol – Gel, se concluye que las piezas aglomeradas con silica coloidal presentan mayor porosidad que las preparadas empleando los otros aglutinantes estudiados y se observa de igual forma, mayor densificación lo que se puede atribuir al tamaño de las partículas y al mecanismo de sinterizado. También Monsalve C. y González J. (2008) elaboraron membranas nanocompuestas de Nafion® –  $\text{TiO}_2$  para celdas de combustible de etanol por el método del “recasting”, de esto se obtuvo un incremento en la absorción de agua de las membranas compuestas, lo cual puede permitir operar a mayores temperaturas y menores humedades relativas y aumentar el desempeño de la celda de combustible. No se reporta ninguna investigación relacionada con membranas cerámicas en la Región de Boyacá, lo que le otorga a este proyecto un componente innovador.

### 3. JUSTIFICACION

El plan Regional en el año 2032 proyecta a Boyacá como una región articulada con el desarrollo mundial y altamente competitiva con un desarrollo económico sustentable, que le permitirá tener un crecimiento sostenido del 6% anual en el PIB, para lo cual, plantea tres pilares, entre lo que se encuentra, la transformación productiva de los sectores estratégicos mediante el apoyo en materia de ciencia y tecnología, desarrollando programas coordinados a la búsqueda de la innovación y nuevas alternativas de productos y procesos. (Diagnóstico comisión regional de competitividad, 2013).

Boyacá cuenta con un alto potencial minero, ya que se encuentra en la Cordillera Oriental, zona centro, en la cual es característico la presencia de arcillas blancas, en su mayoría depósitos de origen sedimentario, de tipo lacustre y coluvial. Son conocidos los yacimientos de caolín en Tunja, Siachoque, Tutazá, Gachantivá y Arcabuco; en estos dos últimos municipios están los yacimientos de caolín más importantes para la región, debido a su extensión, no en vano la minería para la fabricación de cerámica, se desarrolla en este lugar, desde hace más de 50 años (Sánchez y Merchán, 2007). Sin embargo, el yacimiento de Siachoque es el de mayor concentración de caolinita (Manosalva y Naranjo, 2007).

La elaboración y caracterización de membranas circulares a base de diatomita y caolín, permitirá a la región contar con una nueva alternativa para el sector minero en cuanto a elaboración de productos alternativos a los tradicionales, logrando de esta forma enmarcarse dentro de uno de los pilares del plan de competitividad, aprovechando los recursos propios de Boyacá. También se contribuirá al fomento del desarrollo sustentable, basado en una relación mutua entre el beneficio

del capital humano, el capital natural y el medio ambiente, con lo cual se pretende contribuir a la mitigación de la contaminación ambiental que genera la misma industria.

De igual forma el Instituto para la Investigación e Innovación en Ciencia y Tecnología de Materiales (INCITEMA) de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, cuenta con la infraestructura y los recursos humanos necesarios para la realización del presente proyecto en cuanto Composición Química, Difracción de Rayos X, Microscopia Electrónica de Barrido y Fluorescencia de rayos X, lo que se contextualiza dentro de uno de los objetivos de dicho centro que consiste en articular las actividades de investigación y extensión con los estudios de Posgrado y con la Industria.

## 4. OBJETIVOS

### 4.1. Objetivo General

Elaborar y caracterizar membranas cerámicas, conformadas por procesos de colado y prensado a partir de arcillas caoliníticas y tierras diatomáceas de la región de Boyacá, sinterizadas en rangos de temperatura entre 800 y 1100 °C.

### 4.2. Objetivos Específicos

Obtener y caracterizar química y morfológicamente polvos (< 25 µm) de arcillas caoliníticas y tierras diatomáceas de la región de Boyacá.

Elaborar prototipos de membranas cerámicas circulares con mezclas de polvos (< 25 µm) de tierra diatomácea y caolín de la región de Boyacá, por los métodos de colado y prensado Uniaxial, sinterizadas a temperaturas de 800 °C, 850 °C, 900 °C, 950 °C, 1000°C y 1100 °C.

Estudiar la estructura, morfología, porosidad, permeabilidad, tortuosidad, área superficial y composición elemental de los prototipos de membranas elaboradas para las diferentes temperaturas de sinterización y los procesos de conformado.

Diseñar e implementar el sistema para medir la tortuosidad y la permeabilidad en agua, de las membranas cerámicas elaboradas.

Evaluar la eficiencia como agente filtrante de las membranas cerámicas de metales como el Cd, Cu y Pb, en función de los procesos de conformado y las temperaturas de sinterización.

## 5. MATERIALES Y MÉTODOS

### 5.1. Metodología

En las Figuras 5 y 6 se presentan los diagramas de las metodologías utilizadas, tanto para la obtención de los polvos de Caolín y Diatomita como para los procesos de conformado de las membranas cerámicas.

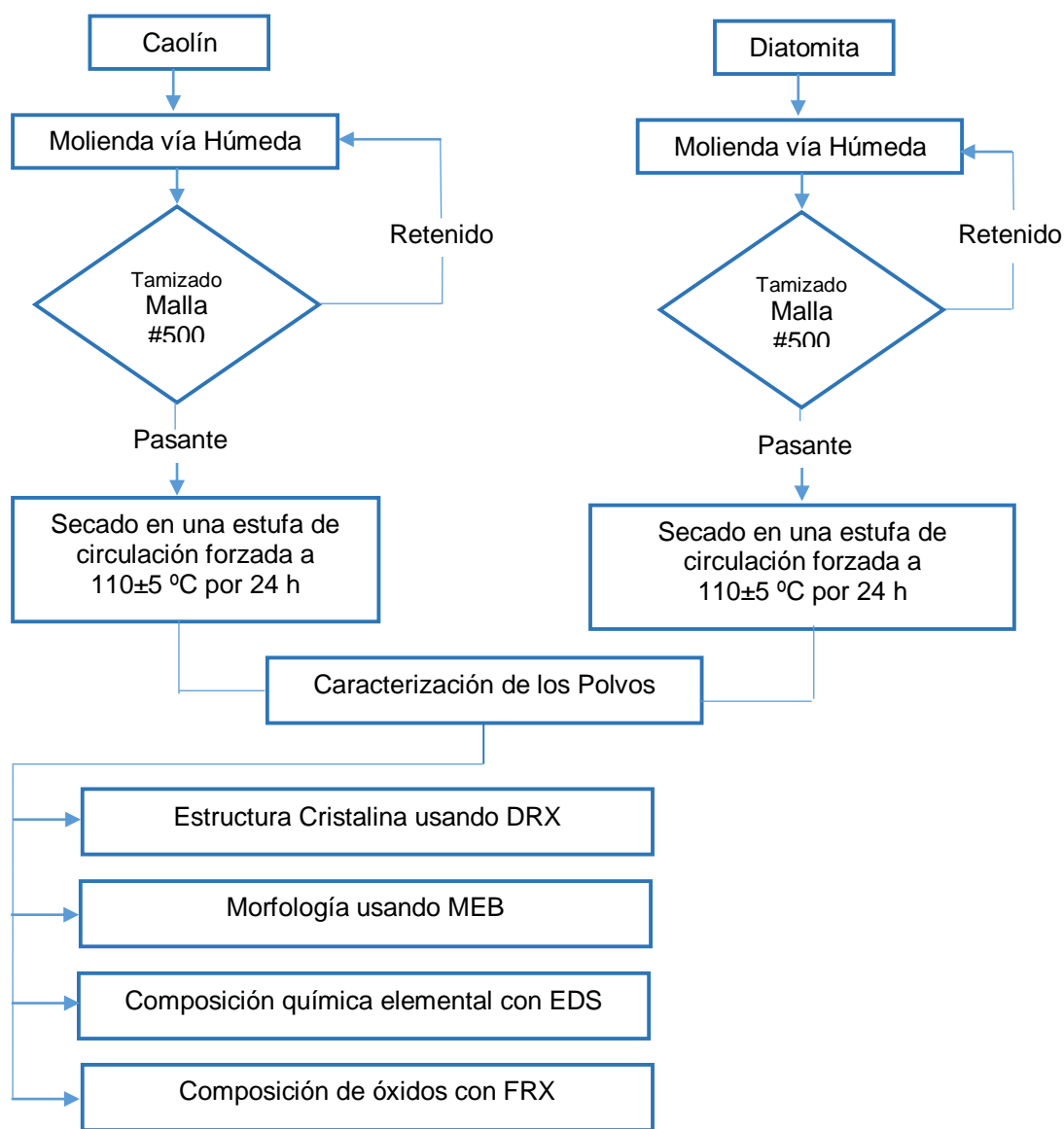
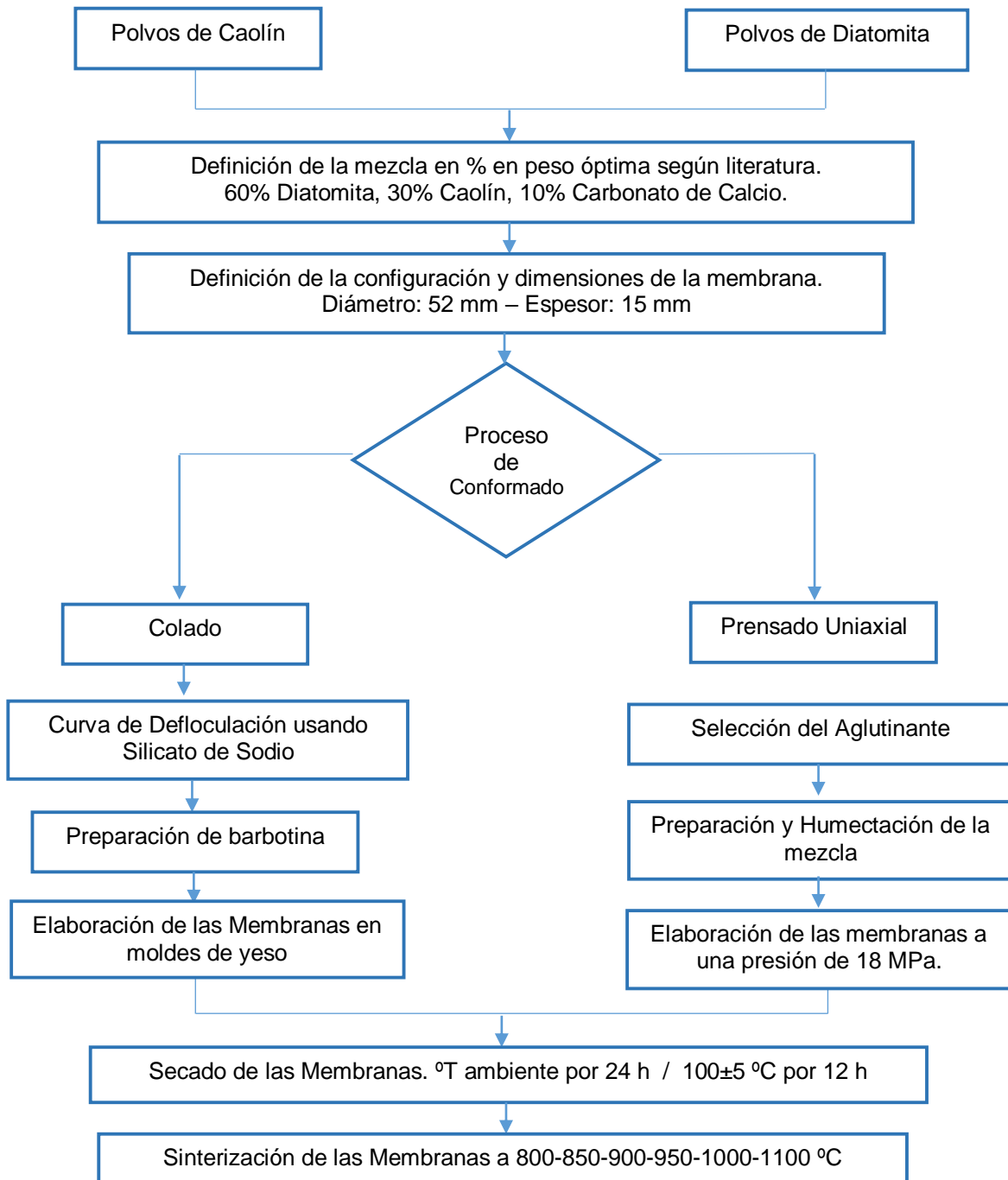


Figura 5 . Caracterización de las materias primas

Se emplearon tierras diatomáceas y caolines de la región de Boyacá, suministradas por la empresa Minerales de Boyacá, los cuales se tamizaron con malla ASTM 500 (tamaños de partículas  $\leq 25\mu\text{m}$ ) y carbonato de calcio como agente poroso para la conformación de las membranas cerámicas, en proporciones en peso de 60%, 30% y 10%, respectivamente.



**Figura 6. Determinación de variables y elaboración de las membranas cerámicas**



## 5.2. Matriz experimental empleada para la elaboración de los prototipos.

El diseño seleccionado corresponde a un diseño factorial del orden  $2^k$  con factores fijos.

- Factor A: Tipo de proceso, el cual consta de dos niveles

*P1*: Colado

*P2*: Prensado

- Factor B: Temperaturas de sinterización, el cual consta de 6 niveles

T1: 800 °C

T2: 850 °C

T3: 900 °C

T4: 950 °C

T5: 1000 °C

T5: 1100 °C

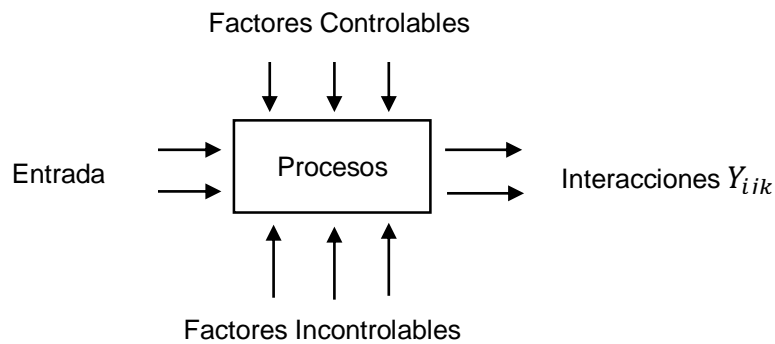
Se propone el siguiente arreglo para el diseño, con el que se obtienen 12 interacciones, entre los niveles de los factores determinados:

Temperatura de Sinterización	Proceso de conformación	
	Colado	Prensado
	P1	P2
T1	Y <sub>11k</sub>	Y <sub>21k</sub>
T2	Y <sub>12k</sub>	Y <sub>22k</sub>
T3	Y <sub>13k</sub>	Y <sub>23k</sub>
T4	Y <sub>14k</sub>	Y <sub>24k</sub>
T5	Y <sub>15k</sub>	Y <sub>25k</sub>
T6	Y <sub>16k</sub>	Y <sub>26k</sub>

De acuerdo a lo establecido en el arreglo para el diseño se obtiene un total de 12 interacciones entre los factores, por cada repetición. Para los ensayos de permeabilidad y tortuosidad, se plantean 2 repeticiones por análisis.

Los factores se establecieron de forma fija, y de acuerdo con pruebas preliminares se tiene que la mezcla de 60% diatomita y 30% de caolín es la más adecuada para la elaboración de membranas cerámicas. Al igual se plantea la adición de carbonato de calcio a la mezcla como agente poroso, siguiendo lo reportado por Simão, et al (2014). Las temperaturas de sinterización se establecieron de acuerdo a lo reportado por Nandi, et al (2007), Parma y Chowdhury (2014) y Belibi Belibi, et al, (2014).

A continuación, se presenta el esquema de entradas, salidas, procesos y factores



### Entrada

Mezcla de 60% de diatomita, 30% caolín y 10% Carbonato de Calcio, en peso. Esta mezcla se estableció de acuerdo a lo reportado por Santafé y Miranda (2007), Bonilla y Rangel (2007) y Caldatob, et al, (2014).

### Salidas

Y<sub>1</sub>: Permeabilidad.

Y<sub>2</sub>: Tortuosidad.

Y<sub>3</sub>: Porosidad

Y<sub>4</sub>: Eficiencia en remoción de Cd, Pb y Cu.

### Factores Controlables

- Temperaturas de Sinterización.
- Tiempo de sinterización.
- Humedad de los polvos.
- Tamaño de partícula de los Polvos.
- Presión de Compactación.
- Porcentaje de Aditivos
- Temperatura de Secado.
- Tiempo de Secado.
- Dimensiones de las probetas
- Grupo de unidades experimentales durante los ensayos

### Factores Incontrolables

- Interacción o respuesta entre los factores.

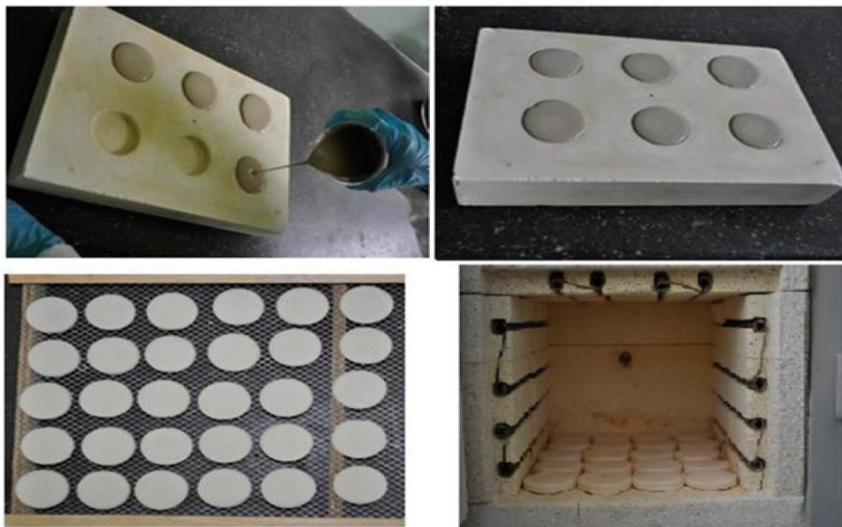
### Pruebas de Respaldo

- Microscopía electrónica de barrido
- Difracción de Rayos X
- Fluorescencia de Rayos X

- Microscopía de luz transmitida
- Espectroscopía de energía dispersada
- Determinación de Tamaño de Partícula

### 5.3. Conformación de las membranas cerámicas por el proceso de colado

Se preparó la barbotina, mezclando las materias primas en las proporciones anteriormente mencionadas, se empleó como defloculante, silicato de sodio, el cual es de tipo polianiónico, con el objetivo de aumentar fluidez de la mezcla, en cantidades del orden del 1%. Se emplearon moldes de yeso escayola para el proceso de colado y se obtuvieron muestras con forma circular de diámetro de 52 mm y espesor de 15 mm aproximadamente, se dejó secar por aproximadamente 2 horas antes de retirar las membranas del molde, posteriormente, se dejaron secar por 12 horas a temperatura ambiente (aproximada de  $22\pm 5$  °C), y se llevaron al proceso de secado en una estufa de circulación forzada por 24 horas a  $100\pm 5$  °C y finalmente se sintetizaron en una mufla a 800, 850, 900, 950, 1000 y 1100 °C, con una rampa de calentamiento de 5 °C/min, con una mesa a 600 °C por 2 horas ( Figura. 7).



**Figura 7. Proceso de conformación de las membranas por el proceso de colado.**

#### 5.4. Conformación de las membranas cerámicas por el proceso de prensado

Se preparó la pasta con un rango de humedad del 10%, empleando como aglutinante agua al 10% en peso y los porcentajes de polvos mencionados anteriormente. Para el proceso de conformación de las membranas se usó una prensa hidráulica semiautomática marca Gabrielli (Figura 8), a 18 Mpa. Las dimensiones de los prototipos y tanto el proceso de secado como de cocción se realizó de forma a similar al de las probetas conformadas por colado.



**Figura 8. Prensa Hidráulica empleada.** Fuente: Centro de Investigación de Materiales Cerámicos (CIMAC), Universidad Francisco de Paula Santander

#### 5.5. Caracterización de las membranas cerámicas

La morfología de las membranas se analizó con microscopía electrónica de barrido (Jeol JSM-6390) y el análisis elemental con espectroscopía de rayos X de dispersión de energía EDS, realizando previamente durante 60 s un recubrimiento de oro (Danton Vacuum) a la muestra. Las fases cristalinas presentes en las muestras se identificaron mediante difracción de rayos X (D8 Advance Bruker,  $\text{CuK}\alpha_1 = 1.5406 \text{ \AA}$ , 40 kV, 40 mA). El intervalo y el paso angular, así como el tiempo por punto, fueron seleccionados para optimizar las condiciones experimentales en cada

patrón de difracción. La identificación de las fases cristalinas se realizó con la base de datos PDF-2 del International Center for Diffraction Data y se empleó el método de Le Bail (1988) para ajuste de perfil con el software FULLPROF (Rodríguez-Carvajal, 1990) para el análisis de los datos. La composición química de las membranas cerámicas, se determinó usando Fluorescencia de Rayos X (Bruker S2 Ranger spectrometer) y paladio como fuente de radiación.

## 5.6. Medidas de Tortuosidad

Sheidegger (1974) definió la tortuosidad como la relación entre la longitud real que recorre el fluido en un medio poroso ( $L_h$ ) y el espesor del medio ( $L_s$ ). Pero esta misma se puede obtener mediante el producto del factor de forma ( $F$ ) y la porosidad total ( $\epsilon$ ), donde  $F$  está dada como el cociente de la resistividad eléctrica de la muestra completamente saturado con una solución conductora ( $\delta_m$ ) y la resistividad del líquido de saturación ( $\delta_s$ ), como lo muestra la siguiente ecuación (Ghanbarian, et al, 2004)

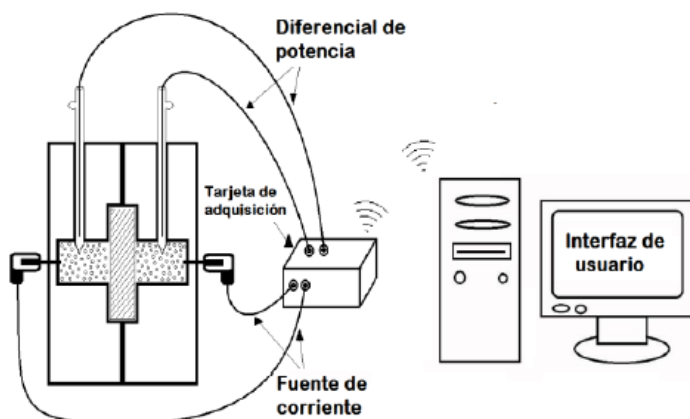
$$F = \delta_m / \delta_s \quad \text{Ecuación 5}$$

Por lo tanto, la tortuosidad es definida como (Malcolm, 1957; Dullien, 1979)

$$\tau = \epsilon F \quad \text{Ecuación 6}$$

En la Figura 9, se presenta el diagrama esquemático empleado para determinar el factor de forma, el cual consta de una cámara porta muestra elaborada de polietileno (HDPE) que aloja los dos electrodos de Ag/AgCl, conectados al sistema de acondicionamiento de señal, que consta de una tarjeta de adquisición de datos y una fuente de corriente, que envían la información a la interfaz del usuario. El prototipo se deposita en el interior de la cámara, seguidamente se inyecta un

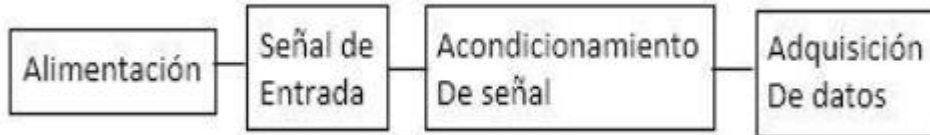
electrolito (0.1 mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) de resistividad eléctrica conocida ( $\delta_s=13.24 \Omega \cdot m$ ) a través de los orificios donde se sitúan los electrodos, dejando saturar la muestra por un lapso de 24 horas; después de este tiempo se colocan los electrodos. Posteriormente se aplica una corriente de 2 mA en los extremos laterales de la porta muestras, y se inicia la lectura de la diferencia de potencial a través de los electrodos, señal que es leída por el microcontrolador y enviada vía comunicación Bluetooth a la interfaz del usuario (Fonseca-Páez, et al, 2019).



**Figura 9.** Diagrama esquemático del equipo para la medición factor de forma (F).

El diagrama general de la tarjeta de adquisición de datos se puede apreciar en la Figura 10, que tiene como etapa inicial un oscilador de cambio de fase, seguidamente se encuentra un amplificador de instrumentación el cual se encarga de recibir la diferencia de potencial proveniente de los electrodos de Ag/AgCl y amplificar este voltaje que se encuentra en el rango de los milivoltios. Como etapa de acondicionamiento de señal se encuentran un filtro de paso bajo y uno de paso alto, los cuales son los encargados de evitar señales de ruido presentes en el ambiente. Seguidamente la señal pasa a través de un amplificador sumador que se encarga de elevar la señal. Por último, la señal es recibida en el microcontrolador que se encarga de tratar los datos y enviarlos

vía Bluetooth, cada vez que el usuario lo requiera por medio de la interfaz de usuario desde el ordenador. Con los datos anteriores se determina la resistividad de la muestra saturada  $\delta_m$ , y se halla el factor de forma F y la tortuosidad ( $\tau$ ) de cada la muestra.



**Figura 10. Diagrama de bloques de tarjeta de adquisición de datos.**

### **5.7. Medidas de Permeabilidad**

La permeabilidad hace referencia a la capacidad que posee una estructura o material a ser atravesada por un fluido, sin que este modifique su aspecto. Se puede clasificar como permeable cuando un fluido logra atravesar dicha composición, y en caso contrario se le denomina impermeable a toda estructura que impide el paso de un fluido. La permeabilidad de un material depende de factores como la porosidad, densidad, presión y temperatura del fluido (Cembrero, et al, 2005).

En la Figura 11, se presenta el esquema del método de carga variable, el cual es ampliamente usado para hallar la permeabilidad en medios porosos (Taylor, 1961). El modelo consiste en medir la cantidad de agua filtrada durante un tiempo específico, sin adicionar fluido.



El coeficiente de permeabilidad ( $k$ ) es expresado mediante la ecuación:

$$k = 2,3 a \times L A \times \Delta t \times \log_{10}(h_1 h_2) \quad \text{Ecuación 7.}$$

Donde,

$a$  = área del tanque

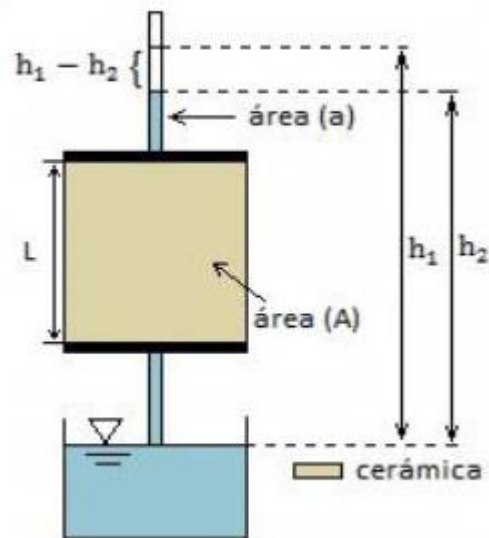
$L$  = espesor de la muestra

$\Delta t$  = tiempo de muestreo

$A$  = área de la muestra

$h_1$  = nivel inicial de agua

$h_2$  = nivel final de agua



**Figura 11. Permeámetro de carga variable.**

Se empleó un tiempo de muestreo de 24 horas. Las dimensiones de las muestras utilizadas fueron 3.6cm de diámetro y un máximo de espesor de 0.6cm. El sistema está conformado por un par de celdas de carga las cuales se encargan de medir la masa de agua que es filtrada a través de

la membrana cerámica y la que es evaporada durante el tiempo de muestreo por causa de la temperatura ambiente. Como etapa de adquisición de datos cuenta con una tarjeta Arduino la cual almacena los datos en función del tiempo en una memoria SD. Los resultados son analizados mediante la interfaz de usuario diseñada para el sistema.

El procedimiento experimental consiste en el llenado del tanque hasta su nivel establecido, seguido de ello se ingresa la muestra en el porta-muestra y se da inicio a la medición. Transcurrido el tiempo de muestreo, se extraen los datos y se presenta el coeficiente de permeabilidad por medio de la interfaz de usuario del sistema.

### **5.7 Evaluación de las membranas cerámicas como agente filtrante de metales.**

Las membranas se sometieron a un proceso de secado a  $120 \pm 5$  °C para eliminar completamente el agua. Se prepara un agua contaminada con 10 ppm de Pb, Cd y Cu (Tabla 3), la cual se colocó en contacto con la membrana por inmersión por un lapso de 1 hora, a temperatura ambiente ( $22 \pm 5$  °C). Finalmente se filtró el agua con papel de malla de 3  $\mu\text{m}$  y se analizó con espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). La eficiencia de las membranas como agentes filtrantes de dichos metales se evaluó con la siguiente ecuación:

$$\% \text{Eficicencia} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde  $C_i$  corresponde a la concentración inicial del agua con metales y  $C_f$  a la concentración después del contacto con las membranas.

**Tabla 3. Ficha Técnica de los estándares empleados para preparar el agua contaminada.**

Metal	Descripción	Estado de Oxidación
Pb	Preparado con $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ de alta pureza, $\text{HNO}_3$ (2%) y agua. 1000ppm	$\text{Pb}^{+2}$
Cd	Preparado con metal de Cd de alta pureza, $\text{HNO}_3$ (2%) y agua. 1000pp	$\text{Cd}^0$
Cu	Preparado con metal de Cu de alta pureza, $\text{HNO}_3$ (2%) y agua. 1000pp	$\text{Cu}^0$

### 5.8. Nomenclatura de las membranas cerámicas

En la Tabla 4 se presenta la nomenclatura empleada para designar cada muestra obtenida de acuerdo a las variables del proceso.

**Tabla 4. Nomenclatura de las membranas cerámicas**

Temperatura de Cocción ( °C)	Proceso de Colado	Proceso de Prensado
800	C1	P1
850	C2	P2
900	C3	P3
950	C4	P4
1000	C5	P5
1100	C6	P6

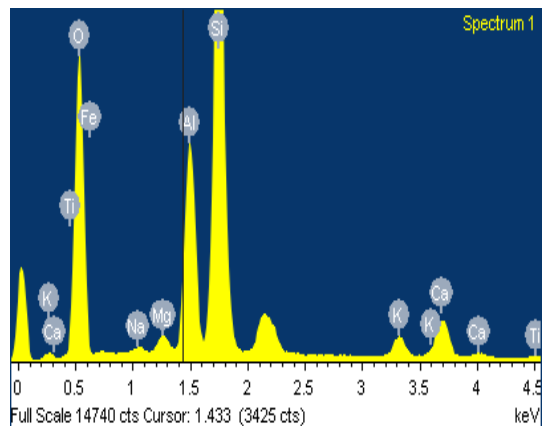
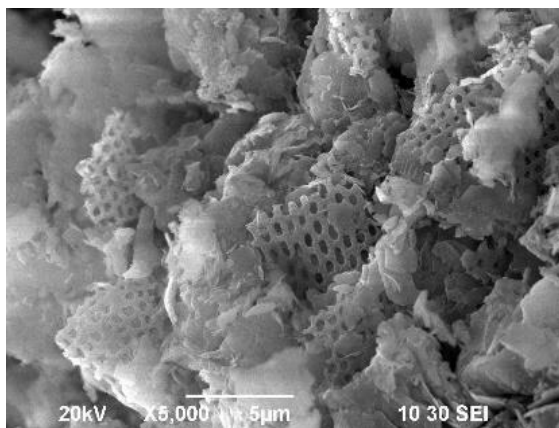
## 6. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A continuación, se presentan el análisis y discusión de resultados de la caracterización de los prototipos de membranas.

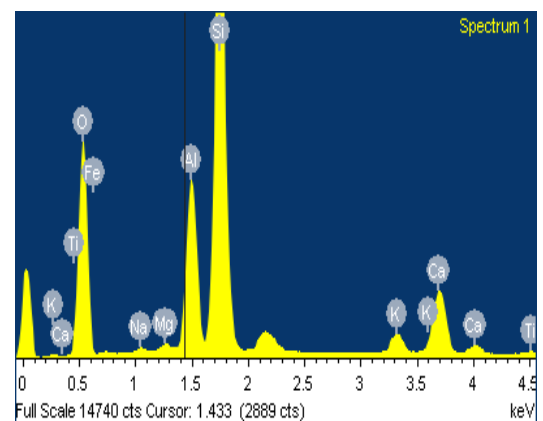
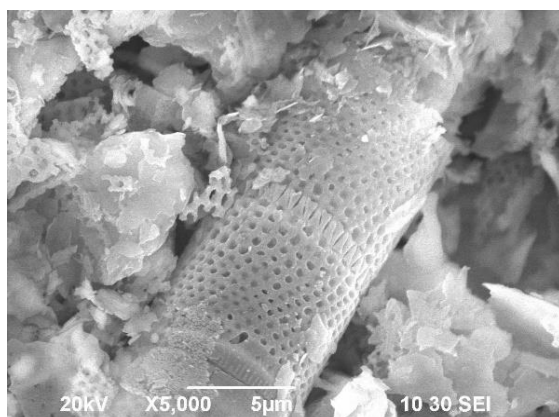
### 6.1. Microscopía electrónica de barrido

En la Figura 12 se presentan las micrografías de las membranas elaboradas por el proceso de colado a una magnificación de 5000 X con su respectivo EDS; en éstas, se puede observar cómo las diatomeas son de morfología cilíndrica con pequeños orificios a semejanza de una malla. Se puede apreciar que las materias primas se distribuyen uniformemente en el material sin afectar la estructura porosa de las diatomeas hasta una temperatura de 1000 °C; cuando se sinteriza a 1100 °C la forma de éstas se destruye, lo cual se puede atribuir a la cercanía del punto de fusión de las mismas y por esta razón se degrada térmicamente y colapsa la estructura (Zheng, et al, 2018) . De acuerdo con los resultados mostrados en la Tabla 5 se tiene un diámetro promedio de los orificios de las diatomitas de  $0.502\pm 0.61 \mu\text{m}$  y un diámetro promedio de las estructura en forma de cilindro de  $7.71\pm 2.1 \mu\text{m}$

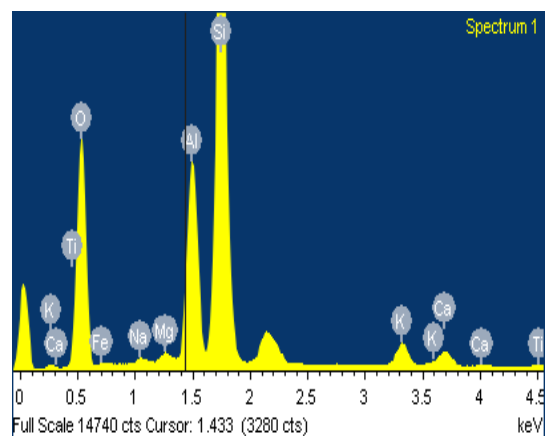
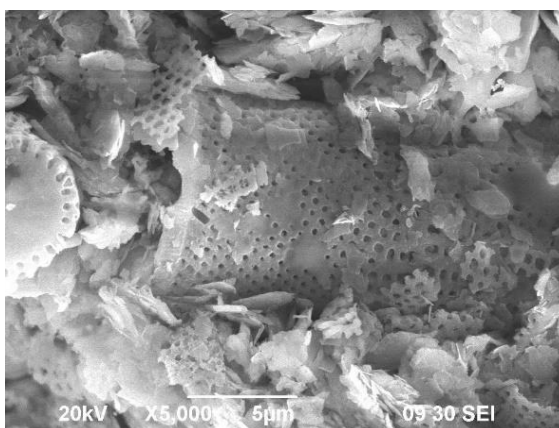
**a.**

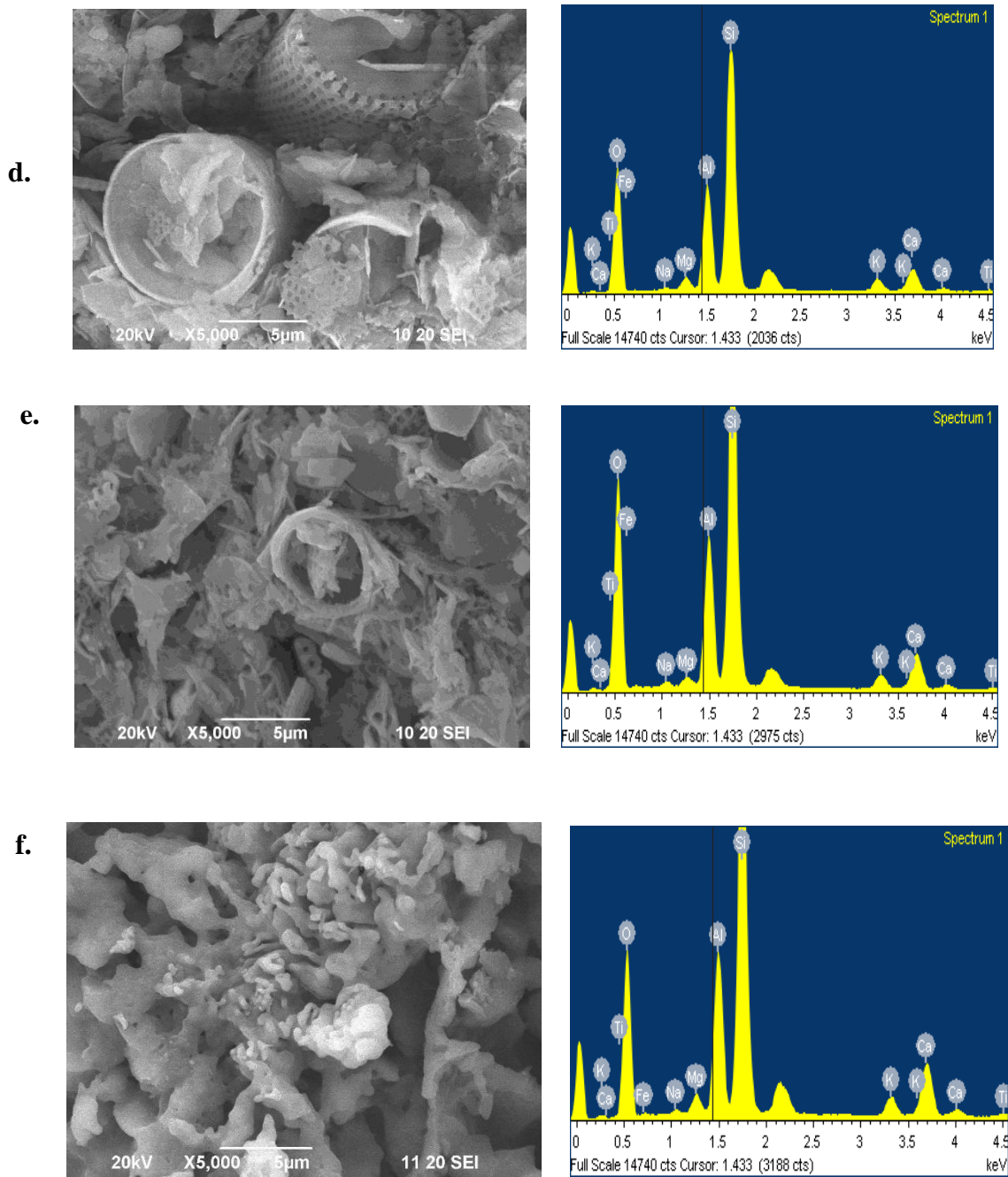


**b.**



**c.**





**Figura 12.** Microfotografías a una magnificación de 5000X de las membranas cerámicas conformadas por el proceso de colado. a) C1, b) C2, c) C3, d) C4, e) C5, f) C6.

**Tabla 5. Mediciones a partir de las micrografías de MEB**

Muestra	Diámetro promedio de los orificios de las diatomitas ( $\mu\text{m}$ )	Diámetro promedio de la forma de cilindro de las diatomitas ( $\mu\text{m}$ )
C1	$0.522 \pm 0.09$	$4.152 \pm 1.18$
C2	$0.435 \pm 0.05$	$8.679 \pm 1.26$
C3	$0.516 \pm 0.08$	$7.077 \pm 0.19$
C4	$0.455 \pm 0.06$	$9.253 \pm 0.25$
C5	$0.59 \pm 0.09$	$9.392 \pm 0.28$
C6	-	-

En la Tabla 6 se presenta la composición elemental en porcentaje en peso obtenido con los espectros del EDS; se observa que las muestras están constituidas principalmente por Si, Al y Ca, con trazas más pequeñas de K, Mg, Fe, Na y Ti. No se reporta un cambio significativo en cuanto a la composición a consecuencia de las diferentes temperaturas de sinterización.

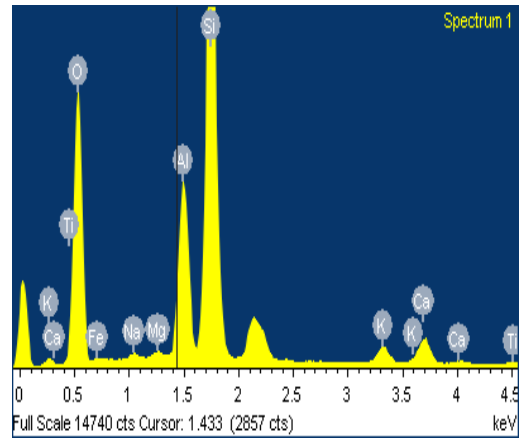
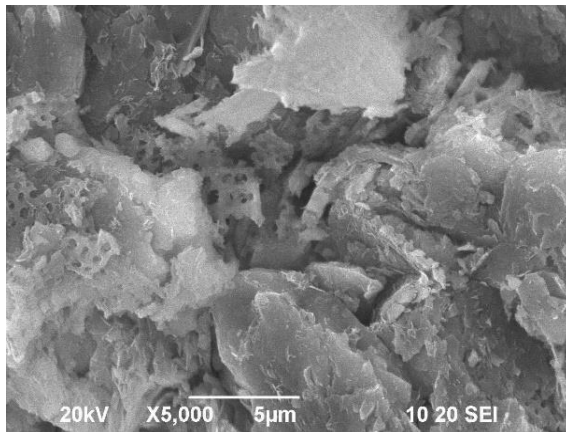


**Tabla 6. Análisis elemental de las muestras conformadas por el proceso de colado.**

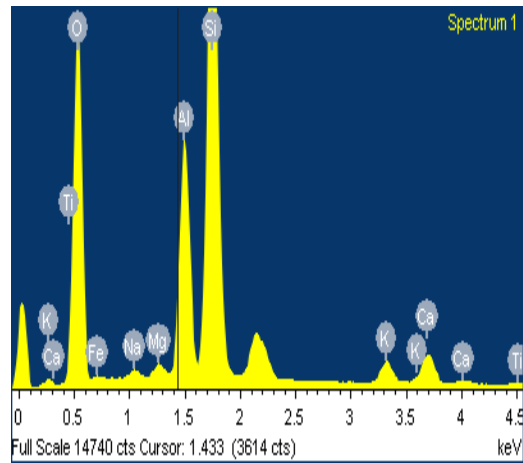
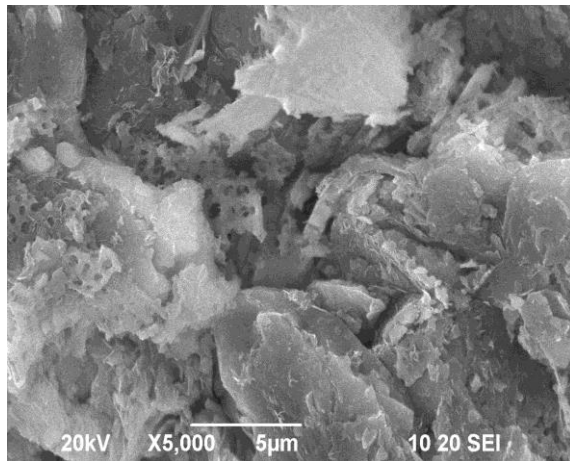
<b>Elemento</b>	<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C3</b>	<b>C4</b>	<b>C5</b>	<b>C6</b>
O	57.12	52.65	52.59	53.08	56.77	49.79
Si	25.35	27.49	29.79	27.32	25.22	28.37
Al	10.35	9.29	11.27	10.41	9.96	10.34
Ca	3	5.81	1.36	3.64	3.98	5.69
K	1.54	1.67	2	1.9	1.47	1.94
Mg	1.01	0.47	0.62	1.46	0.69	1.42
Fe	0.92	1.89	1.47	1.45	1.02	1.69
Na	0.45	0.39	0.51	0.39	0.6	0.4
Ti	0.25	0.33	0.37	0.36	0.3	0.37

En la Figura 13 se presentan las micrografías de las membranas elaboradas por el proceso de prensado a una magnificación de 5000 X con su respectivo EDS. Se puede observar cómo la morfología de las diatomitas se ve afectada por la presión empleada al momento de compactar los polvos por este método. Se presentan pedazos pequeños de los mismas y no se logra distinguir la forma cilíndrica como el caso de las muestras realizadas por colado; de igual forma a una temperatura de sinterización de 1100 °C la estructura de la diatomita se destruye por la cercanía con la temperatura de fusión de las mismas. Respecto a la composición química elemental, se tiene en mayor parte Si, Al, Ca y K y en menor proporción Fe, Na, Mg y Ti (Ver Tabla 7)

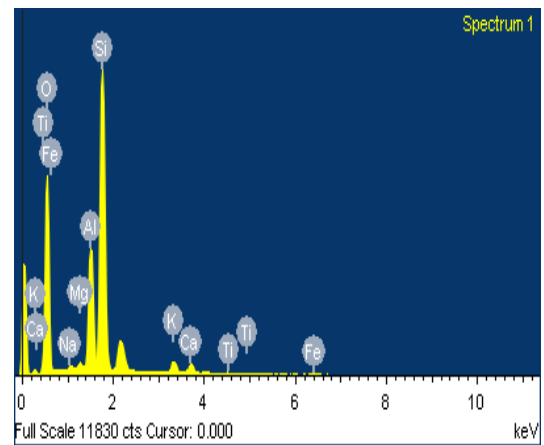
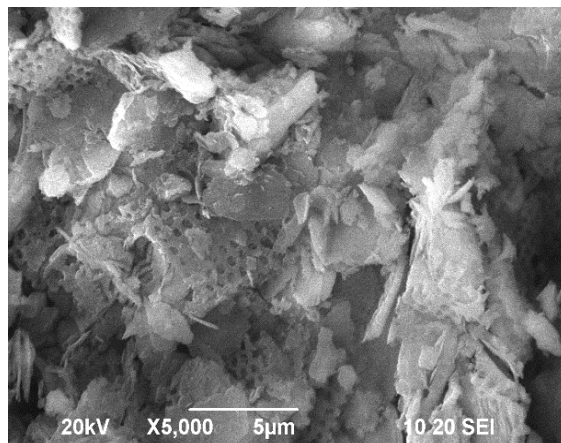
a.



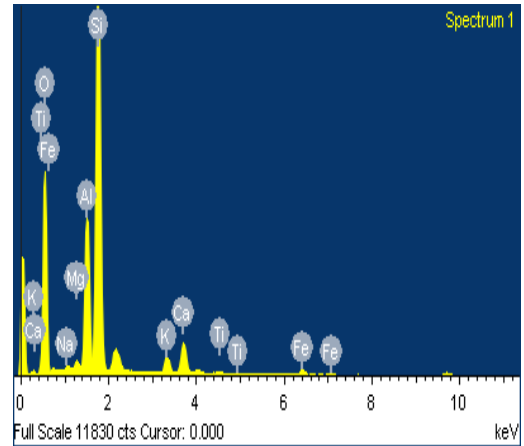
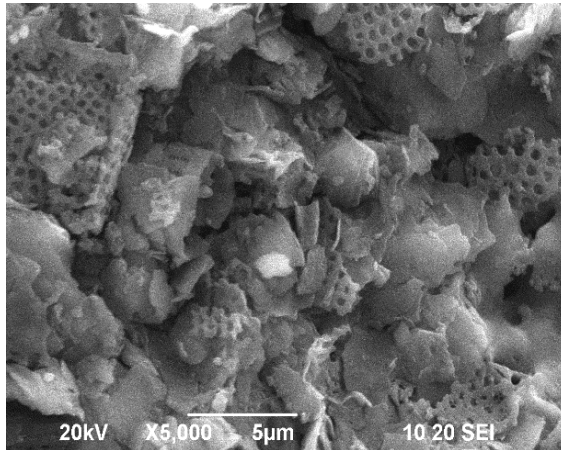
b.



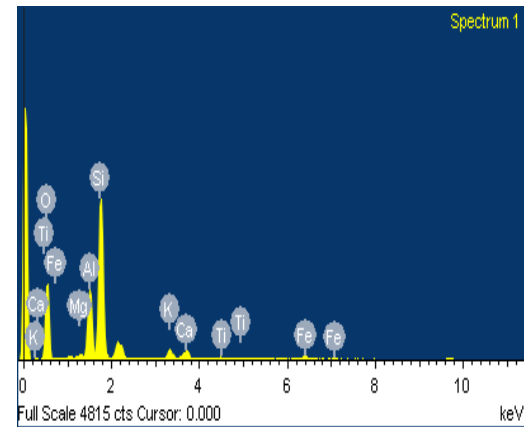
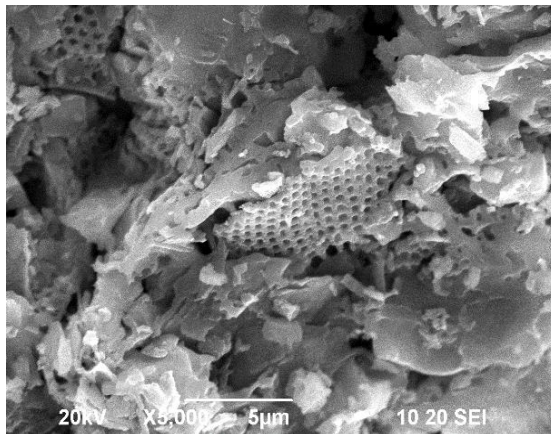
c.



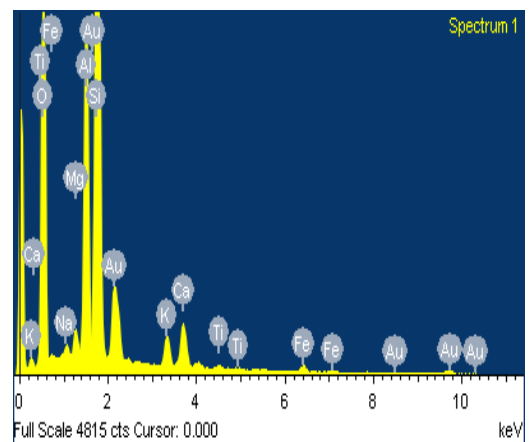
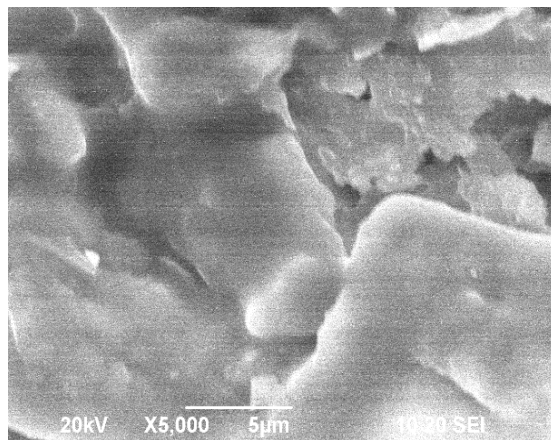
d.



e.



f.



**Figura 13. Microfotografías a una magnificación de 5000X de las membranas cerámicas conformadas por el proceso de prensado. a) P1, b) P2, c) P3, d) P4, e) P5, f) P6.**

**Tabla 7. Análisis elemental de las muestras conformadas por el proceso de prensado.**

<b>Elemento</b>	<b>P1</b>	<b>P2</b>	<b>P3</b>	<b>P4</b>	<b>P5</b>	<b>P6</b>
O	57.02	57.24	58.81	54.64	53.1	56.06
Si	27.65	27.1	25.06	27.84	26.29	26.63
Al	9.62	9.79	9.72	9.89	9.65	10.51
Ca	2.2	2.06	2.81	3.34	4.72	2.39
K	1.39	1.4	1.42	1.67	2.19	1.68
Fe	0.85	0.97	0.72	1.33	2.45	0.92
Na	0.55	0.55	0.54	0.46	0.49	0.53
Mg	0.43	0.63	0.68	0.58	0.46	0.88
Ti	0.28	0.25	0.24	0.24	0.65	0.4

## **6.2. Fluorescencia de Rayos X**

La composición química en porcentaje en peso de las muestras conformadas por el proceso de colado y prensado, se presentan en las Tablas 8 y 9 respectivamente, donde se puede observar que predominan el Si, Al, Na, Ca, Fe y K y en menores proporciones Mg, Ti, P, S y Cl.

**Tabla 8. Composición química de las membranas conformadas por el proceso de colado en porcentaje peso.**

<b>Elemento</b>	<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C3</b>	<b>C4</b>	<b>C5</b>	<b>C6</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	54.8	55.5	54.2	54.9	62.5	60.1
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	17.9	16.4	17.6	17.5	19.5	21.6
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	7.74	7.69	8.08	6.62		
<b>CaO</b>	6.62	7.73	6.92	7.25	7.21	6.79
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3.53	4	3.58	3.83	3.71	3.56
<b>K<sub>2</sub>O</b>	3.29	2.83	3.33	3.53	3.69	3.2
<b>MgO</b>	2.44	2	2.51	2.3		1.52
<b>TiO<sub>2</sub></b>	1.27	1.21	1.3	1.4	1.27	1.16
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	1	1	0.9	1	0.75	0.83
<b>SO<sub>3</sub></b>	0.6	0.8	0.7	0.8	0.65	0.66
<b>Cl</b>	0.5	0.4	0.5	0.5	0.4	0.42

**Tabla 9. Composición química de las membranas conformadas por el proceso de prensado en % peso.**

<b>Elemento</b>	<b>P1</b>	<b>P2</b>	<b>P3</b>	<b>P4</b>	<b>P5</b>	<b>P6</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	53.9	52.1	55.6	57.8	54.5	49.6
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	17.4	16.9	17.7	17.8	17	16.1
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	8.13	9.94	5.33		5.88	10.1
<b>CaO</b>	7.47	7.76	8.21	9.23	8.54	9.28
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3.66	3.66	3.9	4.38	3.95	4.33
<b>K<sub>2</sub>O</b>	3.38	3.33	3.65	3.87	3.56	3.28
<b>MgO</b>	2.13	2.27	1.71	2.1	2.24	3.07
<b>TiO<sub>2</sub></b>	1.36	1.32	1.39	1.6	1.43	1.51
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	1	1	1	1.19	1.14	1.16
<b>SO<sub>3</sub></b>	0.68	0.8	0.7	1.1	0.85	0.65
<b>Cl</b>	0.47	0.5	0.5	0.5	0.48	0.5

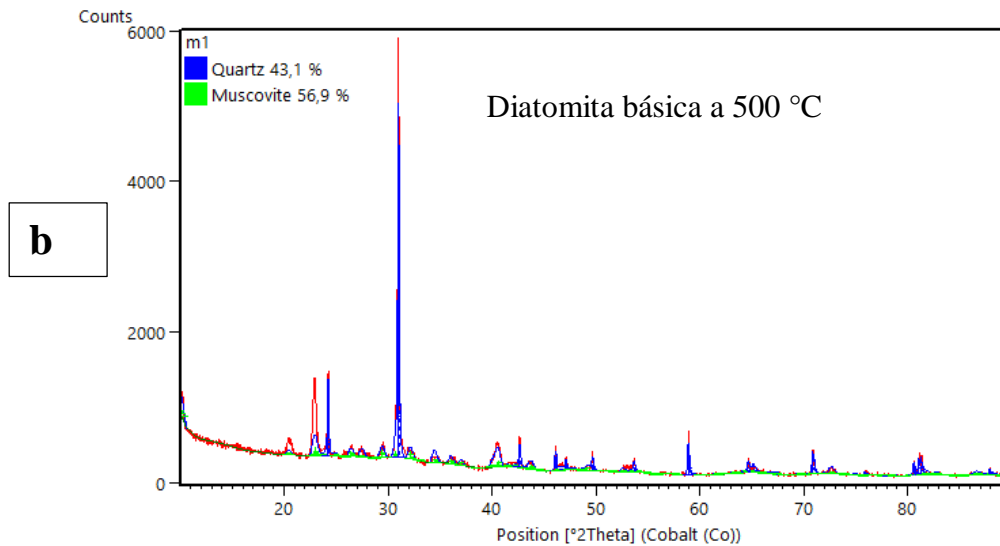
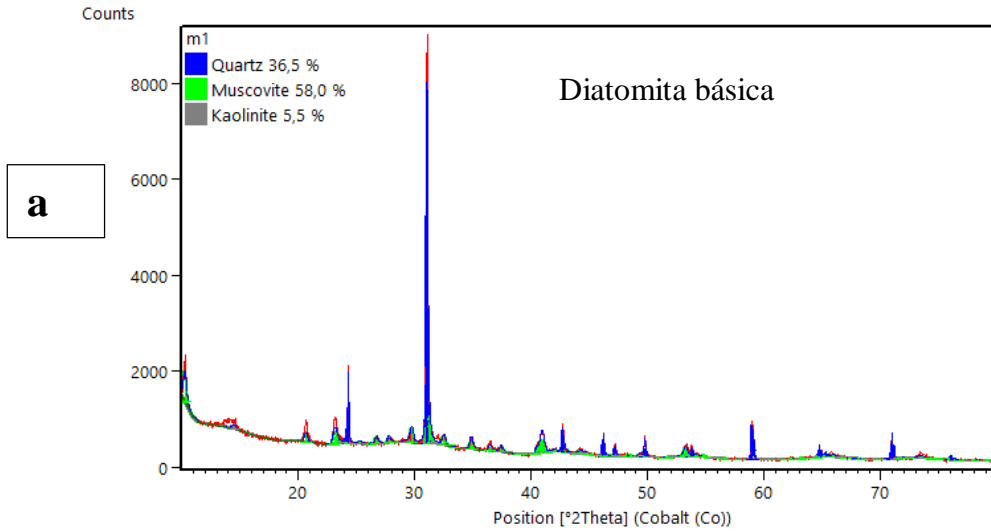
### 6.3. Difracción de Rayos X

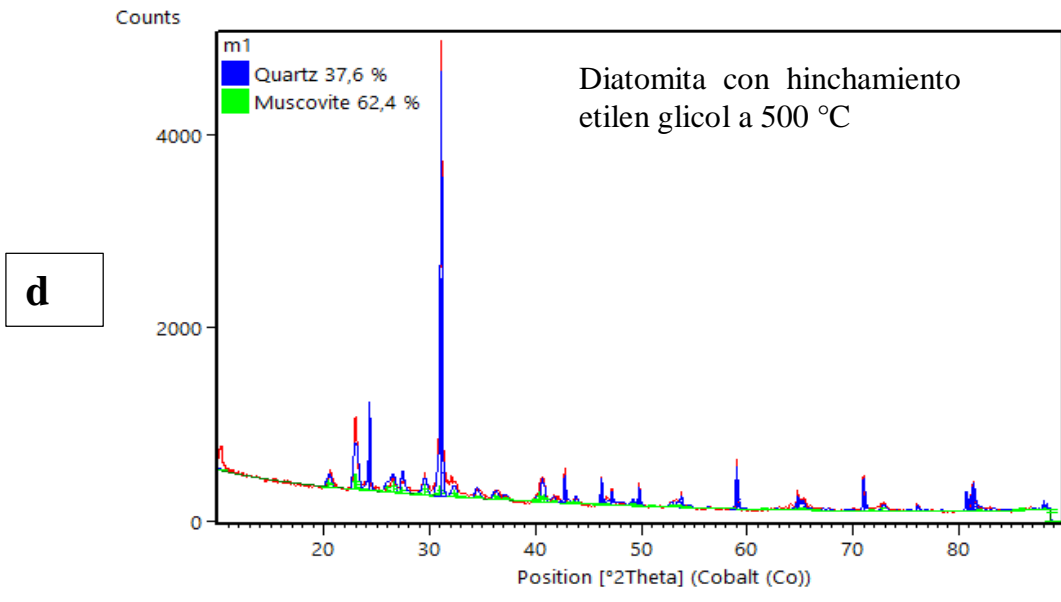
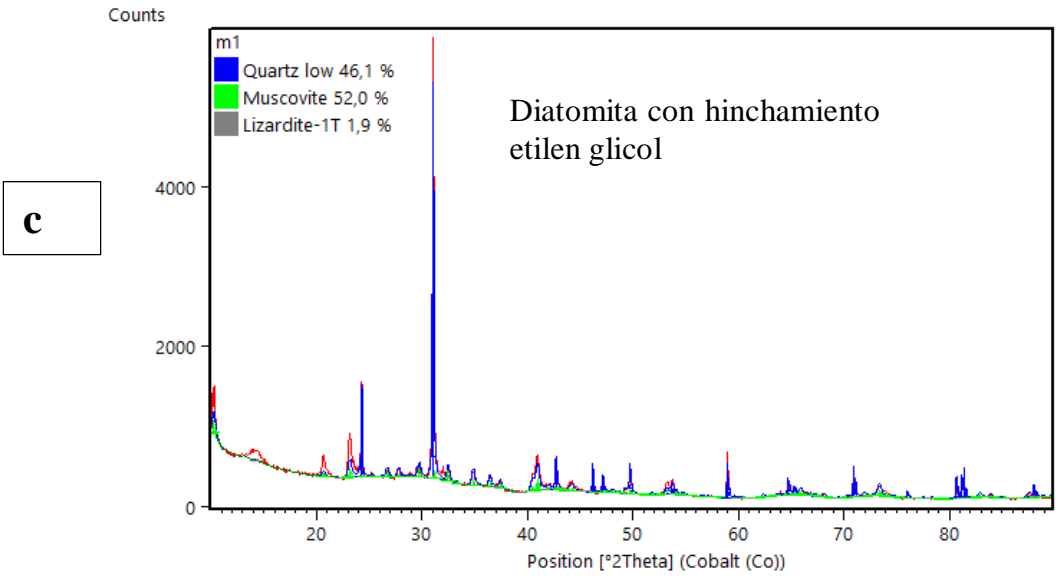
En las Figuras 14 y 15 se presentan los patrones de difracción con su ajuste de perfil y el análisis cuantitativo realizado de las materia primas empleadas para la elaboración de las membranas, polvos de diatomitas y de caolin, respectivamente. Se realizaron cuatro mediciones a cada uno de los polvos: la primera medición se efectuó a los polvos sin ningún tratamiento previo; la segunda medición se hizo a los polvos calcinados a 500°C; para la tercera medición se realizó un hinchamiento a los polvos con etilenglicol, mientras que la cuarta medición se hizo a los polvos calcinados a 500°C y tratados con el etilenglicol. Esto con el fin de obtener una orientación preferencial y de esta forma lograr una forma ordenada y orientada de los granos.

El análisis realizado a los polvos de diatomita mostró presencia importante de Moscovita, uno de los minerales más comunes presentes en yacimientos de arcillas tipo diatomitas y óxido de silicio tipo cuarzo, también reveló la presencia de caolín pero en cantidades mínimas. Al realizar el hinchamiento de la arcilla resaltó la presencia de filosilicatos tipo serpentina. En la calcinación, la fase del caolín desapareció debido a su inestabilidad a altas temperaturas y revelando la presencia de otros componentes en la muestra. Para la muestra tratada con etilenglicol y calcinada a 500° se evidenció la orientación cristalográfica en el patrón de difracción representada por el desplazamiento de picos en aproximadamente 1 grado.

El análisis realizado a los polvos de caolín, reveló una presencia importante de caolinita y óxido de silicio tipo cuarzo; también mostró la presencia de óxido de ferro-magnesio en cantidades mínimas. Al realizar el hinchamiento de la arcilla resaltó la presencia del caolín y del cuarzo, de igual forma. En las dos mediciones de los polvos calcinados a 500°C la fase del caolín desapareció

debido a su inestabilidad a altas temperaturas, revelando la presencia de otros componentes en la muestra. En los cuatro análisis realizados se evidenció un alto porcentaje de cantidad amorfa, la cual osciló entre 32 y 46%, la cual aumenta al realizar la calcinación. El análisis realizado a la muestra tratada con etilenglicol y calcinada a 500°C mostró una orientación cristalográfica causando desplazamiento de picos en aproximadamente 1°.

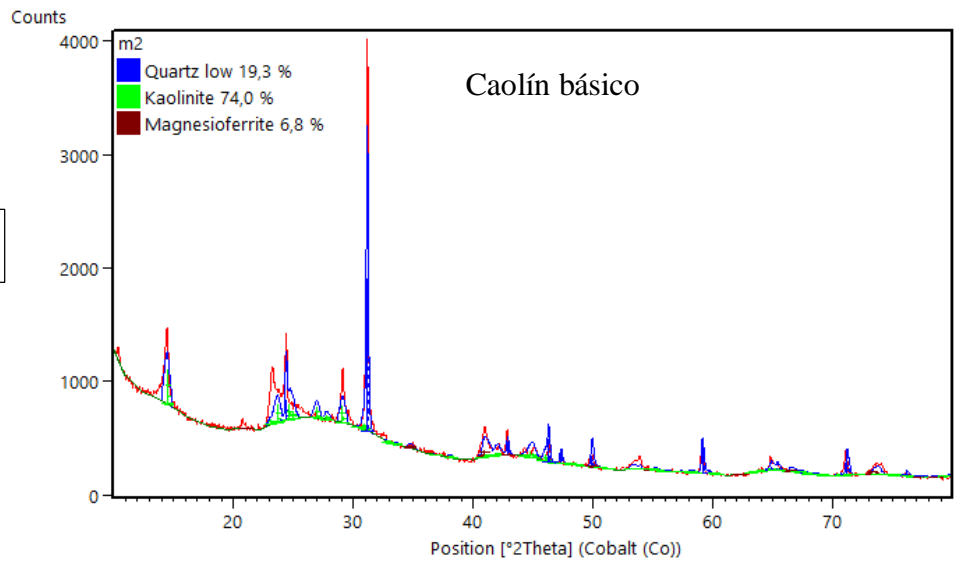




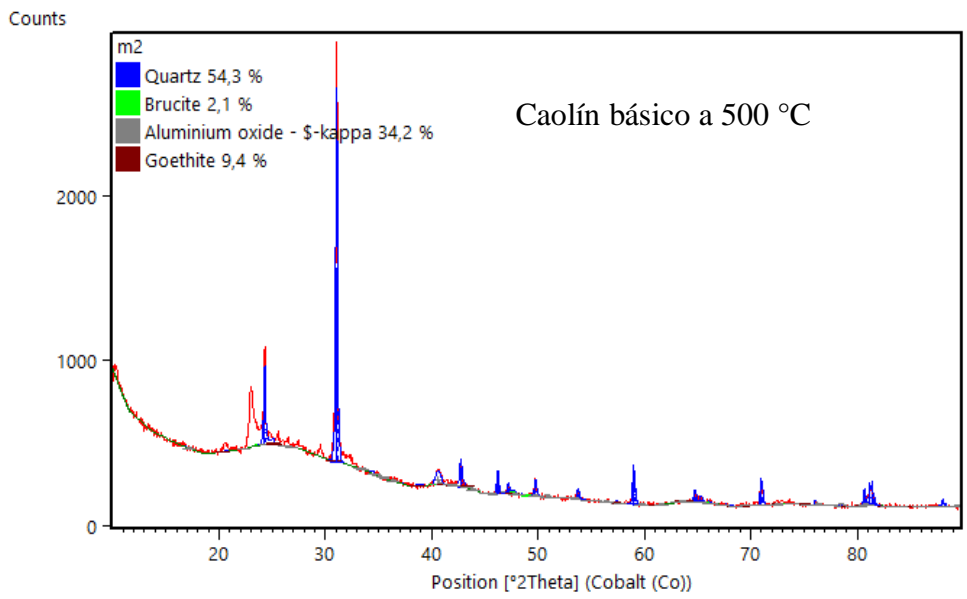
**Figura 14. Patrones DRX y especies encontradas en los polvos de diatomita**

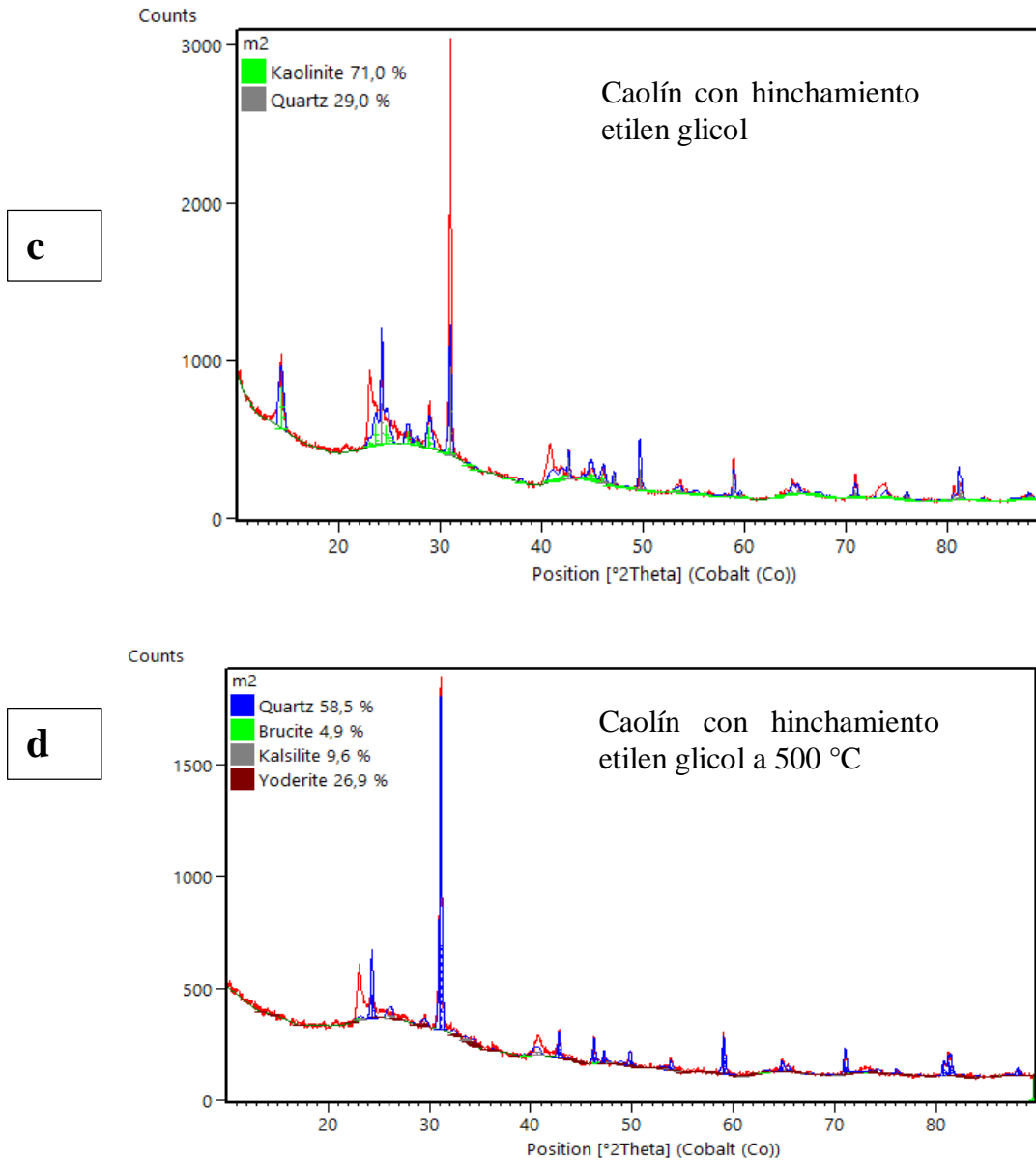


**a**



**b**

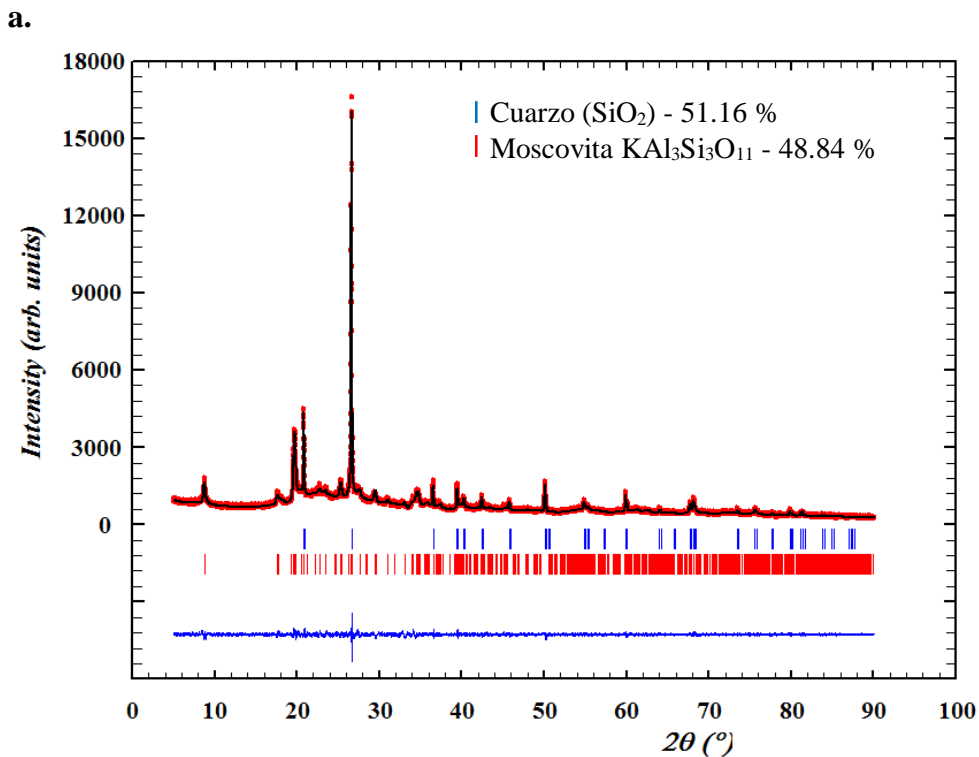




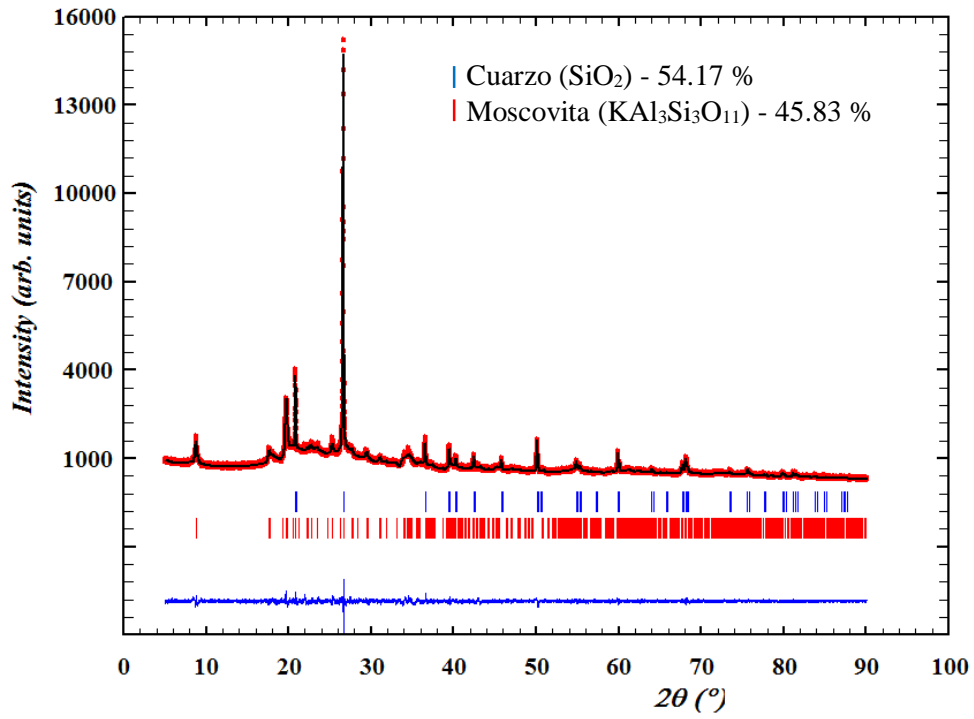
**Figura 15. Patrones DRX y especies encontradas en los polvos de Caolín**

En la Figura 16 se presentan los patrones de difracción con su ajuste de perfil y el análisis cuantitativo realizado a las muestras conformadas por el proceso de colado. Todas las membranas reportan la presencia de cuarzo, cuya proporción se mantiene estable sin importar la temperatura empleada para la sinterización. De igual forma se puede apreciar que no hay evidencia de la fase de la caolinita en las fases indentificadas. Esto se debe a que al aplicar un tratamiento térmico a

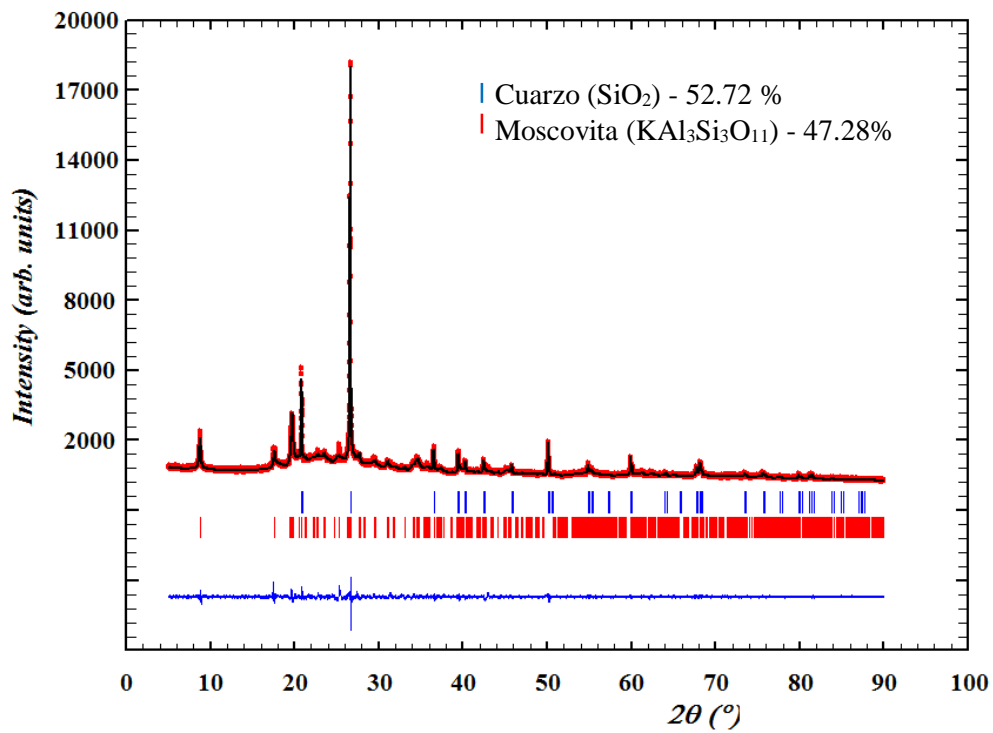
la caolinita con temperaturas superiores de 512 °C, se da lugar a la transformacion estructural (proceso de deshidroxilación) que lleva a la obtención del metacaolín (Torres, et al 2011), el cual es un aluminosilicato de carácter amorfo (Caldarone, et al, 1994) y no puede ser detectado por la técnica de difracción de rayos X. Esto también explica la amorficidad de las muestras que se puede observar en el fondo del patron. De igual manera se reporta, la presencia de la fase de la moscovita, como aportacion de los polvos de diatomitas, hasta una temperatura de cocción de 950°C. Para temperaturas superiores se evidencia la presencia de wollastonita, seguida de gehlenita, los cuales son minerales de la familia de los silicatos que se forman a altas temperaturas (Leguey, et al, 2001). Es de resaltar que en ciertos patrones el ajuste del perfil teórico con el experimental no es muy cercano, lo que se puede atribuir a defectos microestructurales y a pequeños máximos de difracción que no se han podido identificar.



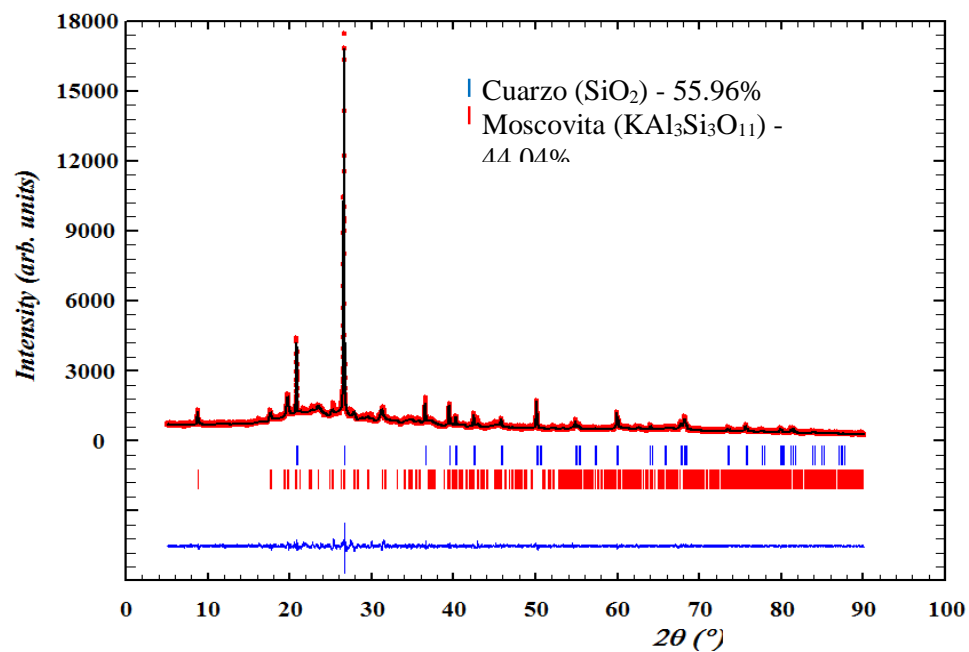
**b.**



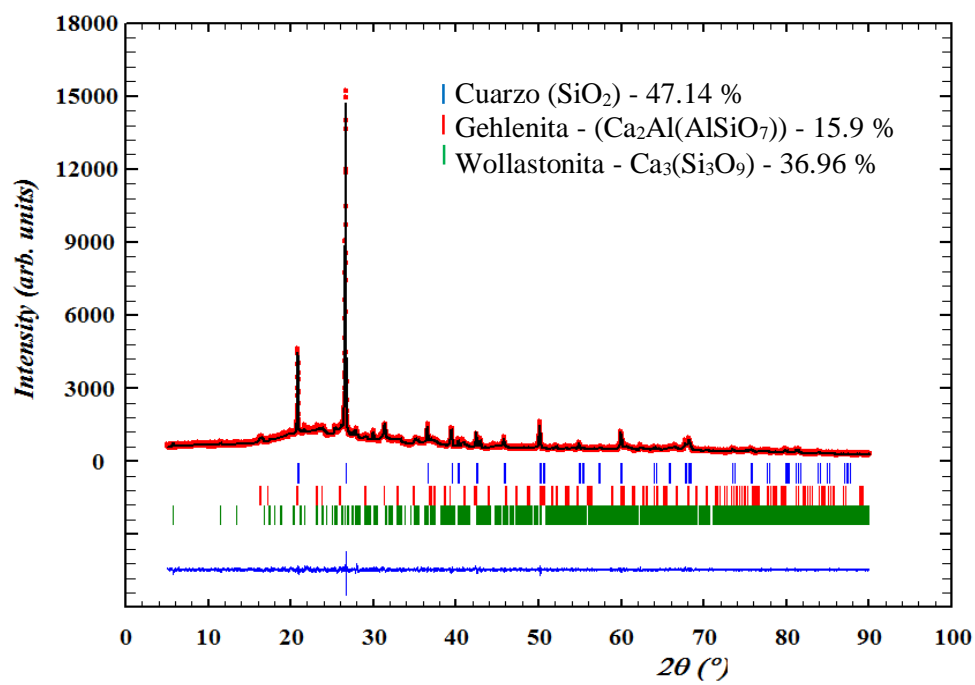
**c.**



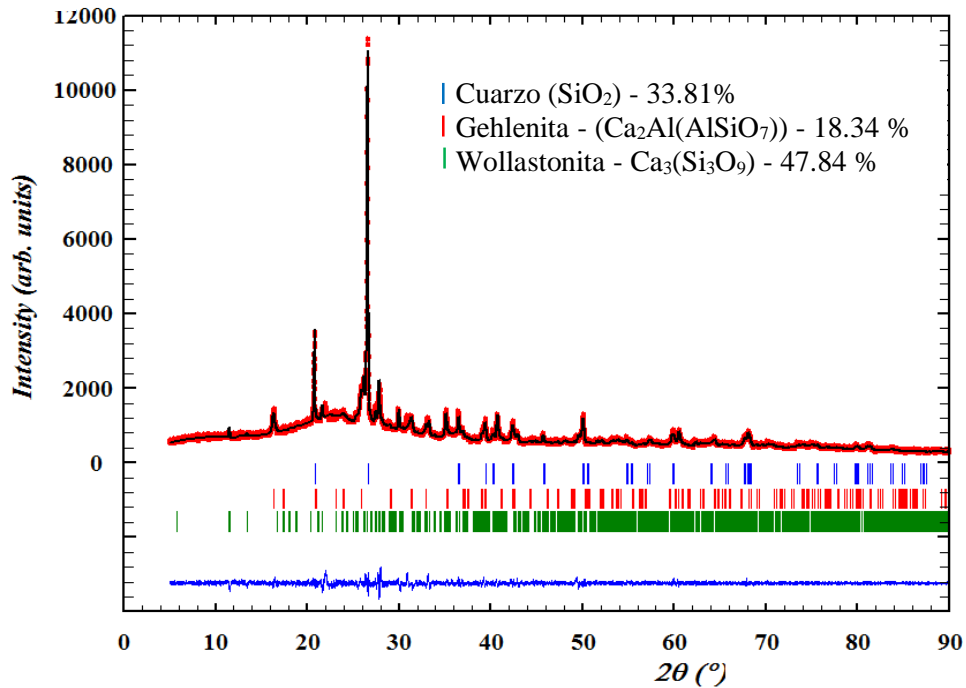
d.



e.



f.



**Figura 16. Patrones DRX de las membranas cerámicas conformadas por colado. Se muestran en rojo los puntos experimentales, en negro el patrón calculado de acuerdo al método de Le Bail y en azul la diferencia entre los patrones calculado y experimental. Las barras verticales corresponden a las posiciones de Bragg. a) C1, b) C2 c) C3 d) C4, e) C5, f) C6.**

En la Tabla 10, se presenta un resumen de las fases mineralógicas identificadas y su análisis cuantitativo por muestra y en la TABLA 11 se presenta una relación de estas mismas, con su respectivo número PDF-Card, sistema cristalino, grupo espacial y parámetros de red.

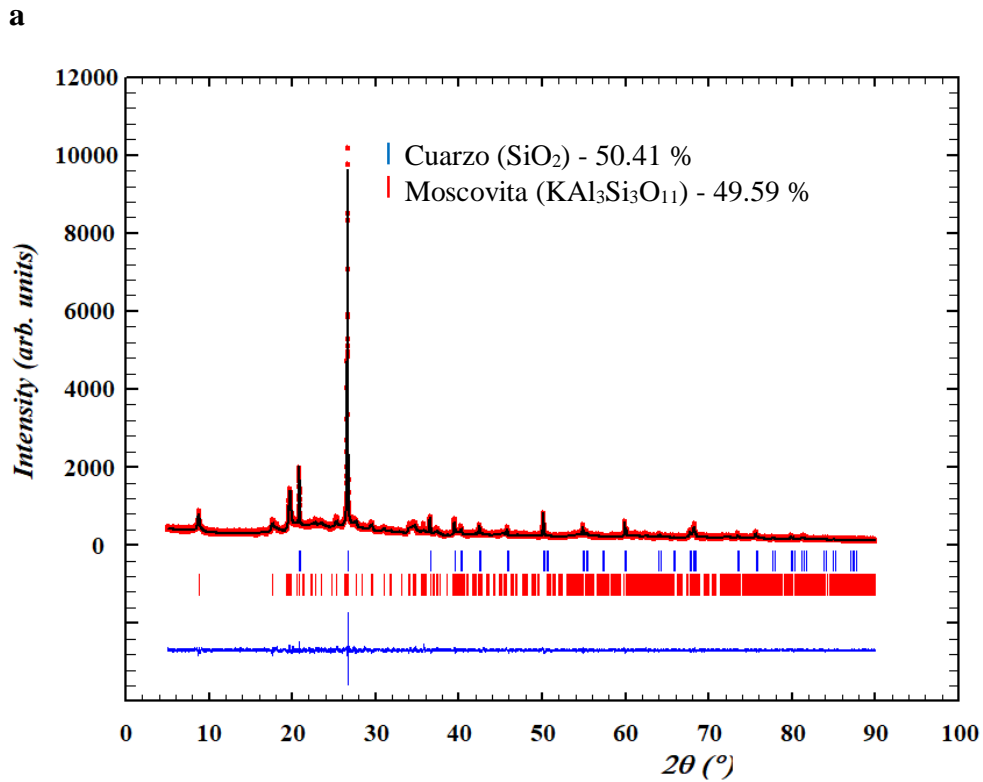
**Tabla 10. Resumen de Fases cristalinas y su cuantitativo identificadas en los patrones de las muestras sintetizadas por el proceso de colado.**

<b>C1</b>		<b>C2</b>		<b>C3</b>	
Cuarzo	51.16 %	Cuarzo	54.17 %	Cuarzo	52.72 %
Moscovita	48.84 %	Moscovita	45.83 %	Moscovita	47.28 %
<b>C4</b>		<b>C5</b>		<b>C6</b>	
Cuarzo	55.96 %	Cuarzo	47.14 %	Cuarzo	33.81 %
Moscovita	44.04 %	Wollastonita	36.96 %	Wollastonita	47.84 %
		Gehlenita	15.9 %	Gehlenita	18.34 %

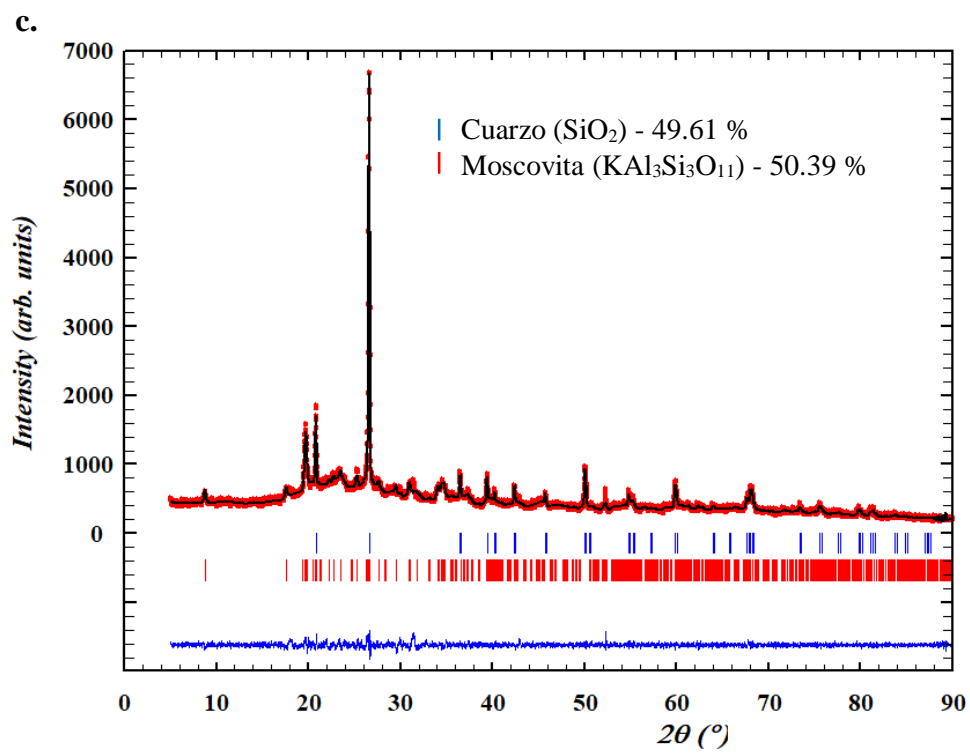
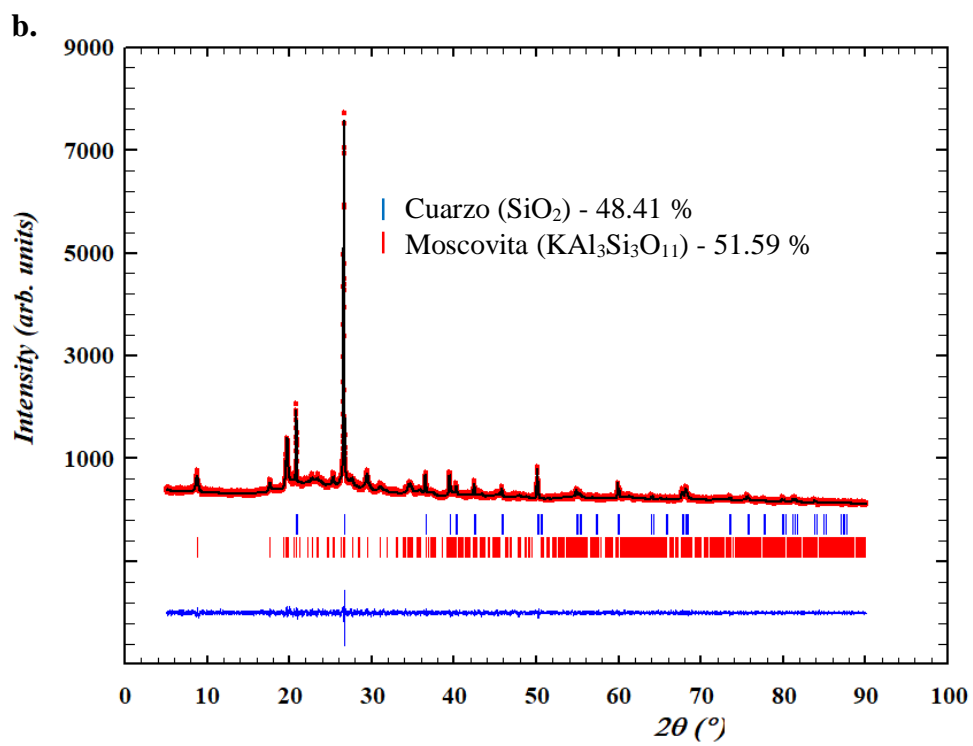
**Tabla 11. Información cristalográfica de las fases mineralógicas identificadas**

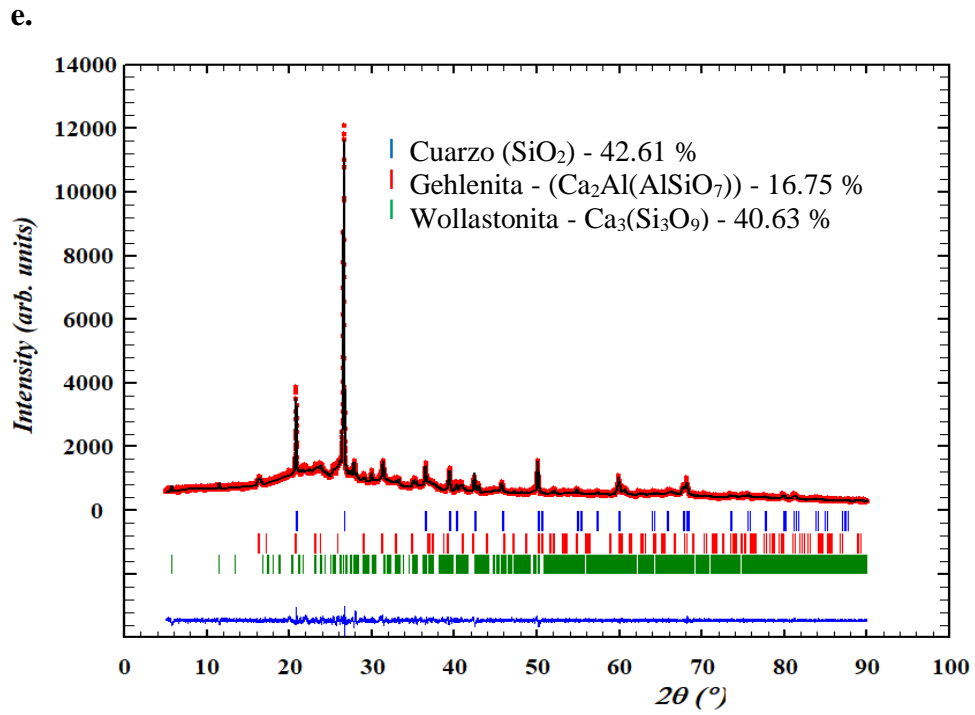
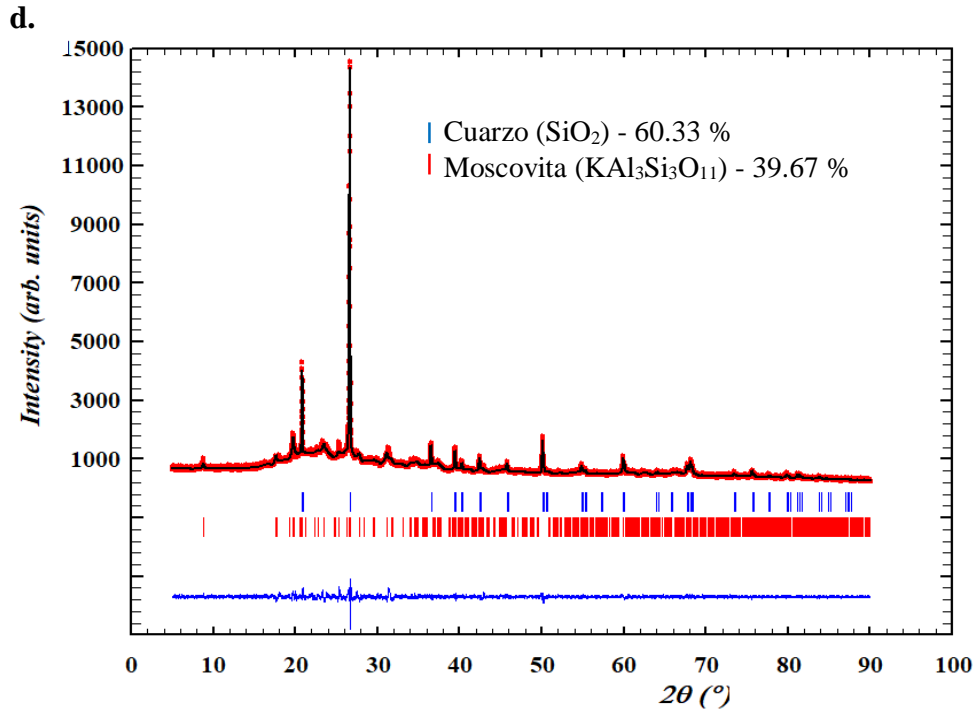
<b>Mineral</b>	<b>PDF-Card</b>	<b>Sistema cristalino</b>	<b>Grupo espacial</b>	<b>Parámetros de red</b>
Cuarzo	01-070-7344	Hexagonal	P <sub>3</sub> <sub>2</sub> 21	a, b= 4,99458 Å c =5.40649 Å
Moscovita	00-046-0741	Monoclínico	C2/C	a= 5.225 Å b= 9.163 Å c= 20.275 Å
Wollastonita	00-027-0088	Monoclínico	P <sub>2</sub> <sub>1</sub> /C	a= 15.426 Å b= 7.32 Å c= 7.066 Å
Gehlenita	01-073-6601	Tetragonal	P-4 <sub>2</sub> 1m	a, b= 7.6895 Å c = 5.0662 Å

En la Figura 17, se presentan los patrones de difracción con su ajuste de perfil y el análisis cuantitativo realizado de las muestras conformadas por el proceso de prensado y en la Tabla 12 se reporta el resumen de las fases cristalinas encontradas. Se evidencia la presencia de cuarzo en todas las muestras, y composiciones mineralógicas similares a las reportadas para las membranas elaboradas por colado, contando con presencia de moscovita para temperaturas de síntesis de 800, 850, 900 y 950 °C y de fases como la Wollastonita y la Gehlenita para temperaturas superiores.









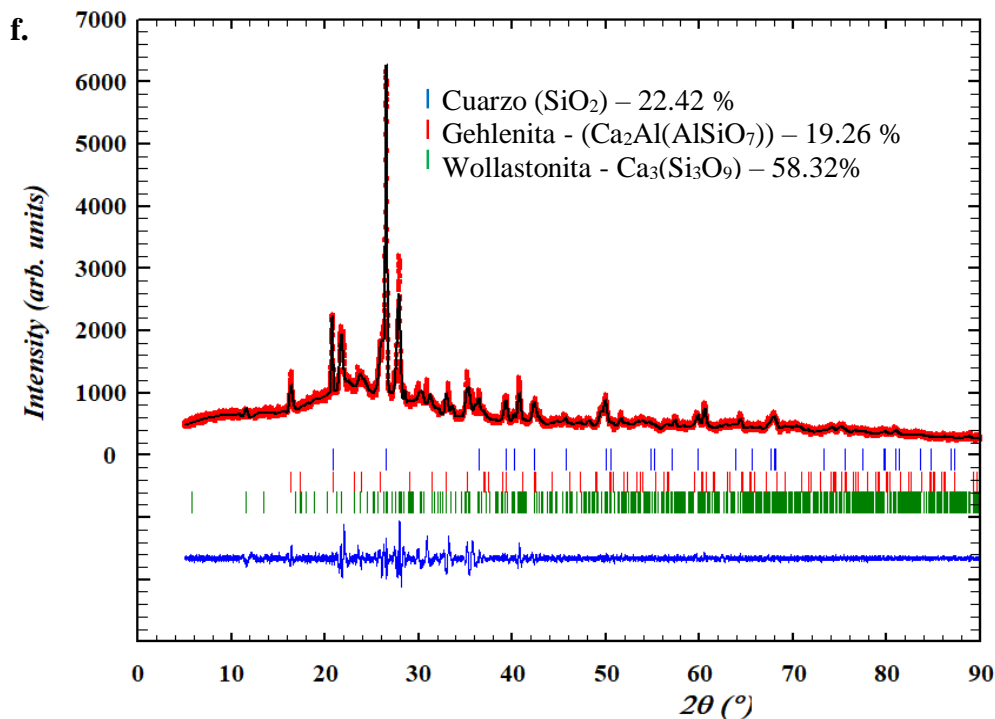


Figura 17. Patrones DRX de las membranas cerámicas conformadas por prensado. Se muestran en rojo los puntos experimentales, en negro el patrón calculado de acuerdo al método de Le Bail y en azul la diferencia entre los patrones calculado y experimental. Las barras verticales corresponden a las posiciones de Bragg. a) P1, b) P2 c) P3 d) P4, e) P5, f) P6.

Tabla 12. Resumen de Fases cristalinas y su cuantitativo identificadas en los patrones de las muestras sintetizadas por el proceso de prensado.

P1		P2		P3	
Cuarzo	50.41 %	Cuarzo	48.41 %	Cuarzo	49.61 %
Moscovita	49.59 %	Moscovita	51.59 %	Moscovita	50.39 %
P4		P5		P6	
Cuarzo	60.33 %	Cuarzo	42.61 %	Cuarzo	22.42%
Moscovita	39.67 %	Wollastonita	40.63 %	Wollastonita	19.26%
		Gehlenita	16.75 %	Gehlenita	58.32%

#### 6.4. Medidas de Tortuosidad y Permeabilidad

En las Tablas 13 y 14 se presentan las medidas de densidad aparente, porosidad total, factor de forma, tortuosidad y permeabilidad en agua de las membranas elaboradas por colado y prensado respectivamente. Se evidencia una relación inversamente proporcional entre los valores de densidad aparente y porosidad, lo cual se debe a que la densidad aparente es mayor cuando el volumen de la parte sólida es mayor y por ende hay menos porosidad en la membrana (Rodríguez, et al, 2010). Las muestras coladas poseen mayor densidad aparente, mientras que las membranas prensadas reportan menor porosidad; esto puede ser atribuible al proceso de conformación de las mismas.

Para el cálculo de los valores y de la tortuosidad de las muestras porosas se utilizó como electrolito  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en concentración 0.1 Mol, el cual presenta una resistividad eléctrica  $\delta_s = 13.24 \Omega \cdot m$ , que junto al valor medido de la resistividad eléctrica de las muestras saturadas, permitió la determinación del factor de forma, y por tanto el cálculo de la tortuosidad. Se evidencia, cómo éste valor aumenta significativamente en las membranas prensadas, debido a que hay un mayor empaquetamiento de las partículas y el camino que debe recorrer el fluido (en esta caso agua), se hace más tortuoso; esto quiere decir que el paso del agua a través del medio poroso, aumenta en las membranas coladas, lo cual se debe a una mayor conectividad de los poros en su estructura interna y se refleja en las microfotografías de MEB. Towler, et al, (2012) concluye que la tortuosidad depende de la geometría de empaquetamiento y superficie de los granos, lo que también afecta a la porosidad.

En cuanto al factor de forma, se observa que para las muestras coladas el valor decrece, lo cual implica una reducción de la resistividad eléctrica al aumentar la temperatura de cocción; sin embargo, para las membranas prensadas ocurre lo contrario, además que el valor del factor de forma es significativamente superior comparado con los valores de las muestras coladas, lo cual se relaciona con la porosidad de los materiales, ya que a mayor porosidad, la resistividad eléctrica del material saturado en el electrolito es menor (Sánchez, 2012) y por tanto el factor de forma.

En la Tabla 15, se presenta el rango de valores de permeabilidad ( $k$ ) y su respectiva clasificación. Tanto para las muestras coladas como para las prensadas, se reportan materiales de muy baja permeabilidad, lo cual se relaciona con la forma y distribución del tamaño de poros (Rouquerol, et al, 1994). El valor del flujo de agua a través de la membrana aumenta con tamaños de poros grandes (Li, et al, 2006). Para las muestras coladas se evidencia cómo al aumentar la temperatura, se incrementa la permeabilidad, ya que cómo se puede apreciar en las microfotografías de MEB, para la muestra de 1100 °C, ésta presenta una porosidad más definida e interconectada, lo cual contribuye al incremento de la permeabilidad, debido a la formación de trayectorias menos tortuosas y más permeables al flujo de agua. De igual forma, para las membranas prensadas, se tienen valores más altos de permeabilidad a temperaturas en un rango de 950 °C a 1100 °C.

**Tabla 13. Propiedades texturales de las membranas conformadas por el proceso de colado.**

Temperatura (°C)	$\rho_{aparente}$ ( $g/cm^3$ )	$\varepsilon_{total}$ (%)	FF	$\tau$	$\kappa$ ( $cm/s$ )
800	0.9047	56.57	$11.45 \pm 0.32$	$6.47 \pm 0.18$	-
850	0.8346	59.93	$8.58 \pm 0.45$	$5.14 \pm 0.27$	3.09E-06
900	0.88	57.76	$7.61 \pm 0.38$	$4.40 \pm 0.22$	5.97E-06
950	0.8695	58.26	$6.39 \pm 0.30$	$3.72 \pm 0.17$	6.92E-06
1000	0.9638	53.73	$5.1 \pm 0.23$	$2.74 \pm 0.12$	7.27E-06
1100	1.17	43.84	-	-	22.2E-05

**Tabla 14. Propiedades texturales de las membranas conformadas por el proceso de prensado.**

Temperatura (°C)	$\rho_{aparente}$ ( $g/cm^3$ )	$\varepsilon_{total}$ (%)	FF	$\tau$	$\kappa$ ( $cm/s$ )
800	1.4398	35.16	$99.25 \pm 4.46$	$34.89 \pm 1.57$	5.70E-07
850	1.3088	41.05	$148.04 \pm 3.8$	$60.78 \pm 1.56$	8.37E-07
900	1.3252	40.32	$86.42 \pm 2.54$	$34.84 \pm 1.02$	8.21E-07
950	1.366	38.48	$178.43 \pm 6.06$	$68.66 \pm 2.33$	1.67E-06
1000	1.4752	33.56	$118.39 \pm 3.7$	$39.74 \pm 1.24$	2.00E-06
1100	1.7347	21.87	$132.7 \pm 5.17$	$29.03 \pm 1.13$	1.63E-06

**Tabla 15. Valores de permeabilidad en diferentes medios porosos (Universidad Católica de Valparaíso, s.f.)**

Grado de Permeabilidad	Valores de $k$ (cm/s)
Elevada	$> 1E-01$
Media	$1E-01$ a $1E-03$
Baja	$1E-03$ a $1E-05$
Muy baja	$1E-05$ a $1E-07$
Practicamente impermeable	$< 1E-07$

### 6.5. Evaluación de las membranas cerámicas en la remoción de metales pesados

Se evaluó la eficiencia de las membranas en términos de remoción de Pb, Cd y Cu en agua preparada a 10 ppm, en la Tabla 16 se observa cómo la temperatura de cocción empleada influye significativamente en la remoción de los metales. Para las muestras coladas se tiene que la mayor eficiencia se reporta para las muestras sinterizadas a 800, 850 y 900 °C. Para las membranas prensadas se reporta buena remoción por parte de aquellas sinterizadas a 850, 900 y 950 °C. En ambos casos se tiene que las muestras sinterizadas a 1100°C no son eficientes, lo cual se puede atribuir a los valores altos reportados de tortuosidad, lo cual es congruente con las microfotografías reportadas. No se evidencia una influencia en el proceso de conformación de las membranas en término de remoción de metales, sin embargo, el pH final es determinante para que exista una buena remoción. Se tiene que para pH alcalinos ( $\geq$  de 7), los cuales se reportan para muestras sinterizadas a temperaturas entre 800 y 950 °C, es mayor la eficiencia de las muestras, lo cual se atribuye al efecto de precipitación (Šljivić, et al, 2009) debido al cambio de especie química de los metales, como se puede apreciar en la figura 18, donde se aprecia que para el caso del Cd pasa a  $CdOH^+$ , para el Pb pasa a  $Pb(OH)_2$  y para el Cu pasa a  $CuO$ , provocándose de esta forma una

precipitación de los metales que quedan atrapados en los poros de las membranas, ésta es la razón por la cual a mayor temperatura de sinterización, es decir, menor porosidad no se evidencia una significativa remoción de metales.

**Tabla 16. Eficiencia de remoción de metales de las membranas.**

Membranas	Metal			
	Cd	Pb	Cu	pH Final
<b>C1</b>	96%	98%	99%	8
<b>C2</b>	100%	99%	99%	10
<b>C3</b>	100%	100%	99%	9
<b>C4</b>	21%	16%	11%	5
<b>C5</b>	16%	17%	1%	5
<b>C6</b>	9%	8%	1%	4
<b>P1</b>	98%	93%	98%	10
<b>P2</b>	100%	93%	99%	9
<b>P3</b>	100%	87%	98%	11
<b>P4</b>	100%	91%	99%	8
<b>P5</b>	26%	29%	19%	5
<b>P6</b>	5%	2%	1%	4



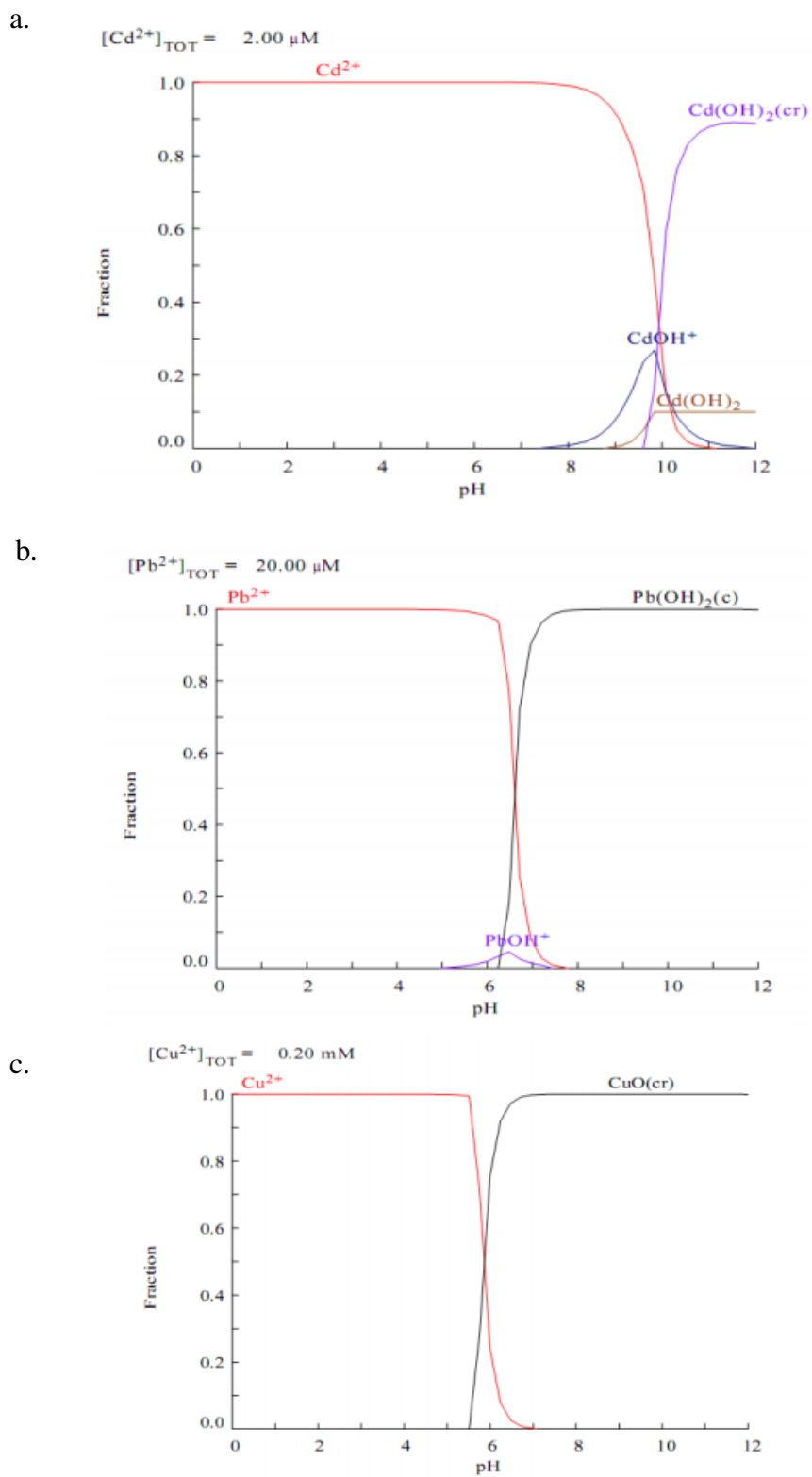


Figura 18. Diagramas de especiación: a. Cd, b. Pb y c. Cu. Isern y Martínez (2011)

En la Tabla 17, se presentan las eficiencias totales de las membranas; en ésta se puede apreciar cómo las membranas sinterizadas a temperaturas más bajas presentan una eficiencia total de remoción. Para las muestras coladas se tiene un 100% de eficiencia a la temperatura de sinterización de 900 °C y para las muestras prensadas se tiene un 97% como máximo para temperaturas de 850 y 950°C. Es de resaltar que el límite de detección del ICP-OES es partes por millón ppm, por tanto no se puede descartar la idea de que existan trazas de metales en menor concentración en el agua de estudio. Los porcentajes reportados son válidos sólo a las condiciones experimentales usadas en este trabajo, ya que dependen del tipo y concentración inicial del metal, el tiempo de interacción, la temperatura y pH del sistema (Erdem, et al, 2004).

**Tabla 17. Eficiencias totales de remoción de metales de las membranas.**

<b>Muestra</b>	<b>Eficiencias Totales</b>	<b>Muestra</b>	<b>Eficiencias Totales</b>
C1	98%	P1	96%
C2	99%	P2	97%
C3	100%	P3	95%
C4	17%	P4	97%
C5	12%	P5	25%
C6	6%	P6	3%

## CONCLUSIONES

Se elaboraron prototipos de membranas cerámicas a partir de tierras diatomáceas, caolines de la región de Boyacá, y refuerzo de  $\text{CaCO}_3$ , con diferentes temperaturas de sinterización mediante los procesos de conformación de colado y prensado uniaxial. Las muestras se caracterizaron por las técnicas de MEB, EDS, DRX, FRX, se realizaron mediciones para determinar permeabilidad en agua, porosidad, tortuosidad, densidad aparente y se evaluó la eficiencia en cuanto a remoción de Cd, Pb y Cu mediante espectroscopía de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES).

La temperatura de sinterización de las muestras afecta la morfología de las membranas, se tiene que para temperaturas superiores a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  se destruye la estructura porosa de las diatomitas puesto que se degradan térmicamente; de igual forma influye en la composición de las fases cristalinas: para muestras con temperaturas entre  $800$  y  $950\text{ }^\circ\text{C}$  se reporta Cuarzo y Moscovita y para temperaturas superiores a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  se tiene Cuarzo, Wollastonita y Gehlenita. Valores como el de la porosidad y la tortuosidad, se hacen más bajos conforme aumenta la temperatura.

El método de conformación de las membranas influye igualmente en la morfología, en las muestras coladas se puede apreciar la forma cilíndrica de las diatomitas, en cambio en las prensadas, éstas se ven como pequeños trozos distribuidos. La composición química ni la presencia de las fases cristalinas se van afectadas por esta variable. Se reportan valores más altos de densidad aparente, porosidad y tortuosidad para muestras conformadas por colado, al igual que para los valores de factor de forma, pero para las muestras prensadas. Las membranas se clasifican de muy baja permeabilidad, por estar estos valores entre  $1\text{E}-05$  a  $1\text{E}-07$ .

Los valores obtenidos en el ensayo de resistencia a la compresión y el módulo de rotura derivado del ensayo a flexión, presentaron una relación creciente con la temperatura de sinterización, esto atribuido a la formación de nuevas fases de alta temperatura como es el caso de la wollastonita. Cabe resaltar que del ensayo de resistencia a la compresión, la tensión máxima obtenida presentó altas desviaciones para especímenes de un mismo lote de temperaturas. Lo anterior, puede obedecer a imperfecciones internas producidas durante el proceso de conformado, secado o sinterizado de los prototipos.

Se diseñó e implementó un sistema que permite determinar la permeabilidad del material cerámico poroso mediante el método de carga variable. Para la determinación de la tortuosidad se implementó un sistema que permite hallar el factor de forma partiendo de principios básicos de la electroquímica, conociendo la porosidad del material.

Los resultados de las mediciones de tortuosidad y permeabilidad indican que al existir un aumento de temperatura en el proceso de sinterización, la permeabilidad del material aumenta y su tortuosidad disminuye. Esto demuestra que a mayor temperatura durante el proceso de sinterización, mayor es el paso del fluido a través del medio poroso.

Las propiedades y características morfológicas encontradas en el material propuesto facilitan su aplicación en procesos de catálisis, fotoquímica y otros procesos que requieran medios altamente microfiltrantes.

Las membranas que fueron sinterizadas a temperaturas entre 800 y 900 °C para las muestras coladas y entre 800 y 950 °C para las muestras prensadas, son muy eficientes en la remoción de Cd, Pb y Cu, lo cual se ve influenciado en el pH de la solución final. Se tiene que la membrana conformada por colado a 900 °C logra un 100% de remoción de los metales en estudio.

## **RECOMENDACIONES**

Se recomienda evaluar otros parámetros en el proceso de conformación como los porcentajes en peso de diatomita y caolin, el tamaño de partícula, así como los parámetros al poner en contacto las muestras con el agua contaminada como regular el pH, tiempos de contacto, temperatura y agitación.

Se recomienda probar las membranas cerámicas con un agua contaminada con Cd, Cu y Pb real, como por ejemplo efluentes de minería, derivados de procesos siderúrgicos, entre otros y bajo condiciones de presión.

## BIBLIOGRAFIA

A. E. Sheidegger, "Immiscible Multiple Phase Flow", en *The Physics of Flow Through Porous Media*, 3ra ed. Toronto, Canadá: University of Toronto Press, 1974, cap. 9, pp. 215-255.

Agenda interna para la productividad y la competitividad. Documento Regional Boyacá. Departamento Nacional de Planeación. (2009).

Al-degs, Y., Khraisheh, M.A.M., Tutunji, M.F., (2001). Sorption of lead ions on diatomite and manganese oxides modified diatomite. *Water Research* 35 (15), 3724–3728.

Al-Ghouti, M.A., Khraisheh, M.A.M., Tutuji, M., (2004). Flow injection potentiometric stripping analysis for study of adsorption of heavy metal ions onto modified diatomite. *Chemical Engineering Journal* 104 (1–3), 83–91

Almandoza, M.C., Marchese, J., Prádanos, P., Palacio, L., Hernández, A., 2004. Preparation and characterization of non-supported micro-filtration membranes from aluminosilicates. *J. Membr. Sci.* 241, 95–103.

B. Ghanbarian, A. G. Hunt, R. P. Ewing, y M. Sahimi, "Tortuosity in Porous Media: A Critical Review", *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 77, no. 5, pp. 1461-1477, 2013.

Baglione L. Usos de la tierra diatomea. *Revista Técnica* No. 27. 37-38 p. Septiembre (2011).

Bean, C.P., Doyle, M.V., Entine, G., "Etching of submicron pores in irradiated mica" *J. Appl. Phys.*, 41 (1970) 1454.

Bechhold, H., Schlesinger, M., Silbereisen, K., Maier, L., Nurnberger, W., "Pore diameters of ultrafilters", *Kolloid Z.*, 55 (1931) 172.

Belford G., R.H. Davis, A.L. Zydney, "The behavior of suspension and macromolecular solutions in cross-flow microfiltration", *Journal of Membrane Science*: 96, 1-58 (1994).

Belibi Belibi, P., Ngumtchouin, M. M. G., Rivallin, M., Ndi Nsami, J., Sieliechi, J., Cerneaux, S., Cretin, M. Microfiltration ceramic membranes from local Cameroonian clay applicable to water treatment. *Ceramics International*, 41(2), 2752–2759. (2015).

Ben C. Bonekamp, Paul P.A.C. Pex, Aspects of suspensions and sol processing for the manufacturing of high performance ceramic membranes, 9th Cimtec-World Ceramics Congress. *Ceramics: Getting into the 2000's- Part D* (2000).

Benfer, S., Popp, U., Richter, H., Siewert, C., & Tomandl, G. (2001). Development and characterization of ceramic nanofiltration membranes. *Separation and purification technology*, 22, 231-237.

Benito J.M., Conesa A. Rodríguez, M.A. “Membranas cerámicas. Tipos, métodos de obtención y caracterización.” Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC), 28049 Cantoblanco, Madrid. V., 43 [5] 829-842 (2008).

Benjamin, M., Diatta, A., Fritsch, J., Aneziris, C., Graule, T. “Removal of colloidal particles in ceramic depth filters based on diatomaceous earth”. *Separation and Purification Technology*, 81(1), 77-87, (2011).

Bonilla, M. J. y Rangel, L. V. Construcción de un prototipo cerámico para microfiltración de agua a nivel doméstico y análisis físico-químicos y microbiológicos de las aguas microfiltradas. Cúcuta, Colombia. (2008).

Brookes A., B. Jefferson, G. Guglielmi, S.J. Judd, “Sustainable flux fouling in a membrane bioreactor: impact of flux and SSLM”, *Separation Science and Technology*: 41, 1279-1291 (2006).

Cabassud C., A. Massé, M. Espinosa-Bouchot, M. Spérandio, “Submerged membrane bioreactors: interactions between membrane filtration and biological activity”, *Proceedings of the Water Environment-Membrane Technology Conference: Seoul, Korea* (2004).



Caldarone, M. A., Gruber, K. A., & Burg, R. G. (1994). High reactivity metakaolin (HRM): a new generation mineral admixture for high performance concrete. *Concrete International*, 16(11), 37-41.

Cámara de Comercio de Tunja (2018). *Boyacá en Cifras*. Tunja: Planeación.

Camargo G, y Galindo V., Hugo Martín. (2005). Estudio de la obtención de sustratos cerámicos para membranas inorgánicos. *Ingeniería e Investigación*. Universidad de los Andes, Bogotá. 25(2), 62-70. Retrieved May 04, 2015, from [http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0120-6092005000200008&lng=en&tlng=es](http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0120-6092005000200008&lng=en&tlng=es).

Centro especializado en membranas, Huston; WI, USA. GEA Filtration. *Filtración por Membranas*. Osmosis Inversa, Nanofiltración, Ultrafiltración y Microfiltración. Tecnologías de punta. *Soluciones Individuales*. p 5-7.

Conde P., Guitian F., Campillo G. y Várela A., Insuficiencia de los métodos de caracterización industrial de caolines para procesos cerámicos. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 29, 6, 409-413 (1990).

D. W. Taylor, "Permeabilidad", en *Principios fundamentales de mecánica de suelos*, 1ra ed. D.F, México: Continental S.A, 1961, cap. 6, pp. 119-147.

Dantas, T.N.D., Neto, A.A.D., Moura, M.C.P., 2001. Removal of chromium from aqueous solutions by diatomite treated with microemulsion. *Water Research* 35 (9), 2219–2224.

Davis R.H., J.D. Sherwood, "A similarity solution for steady-state cross-flow microfiltration", *Chemical Engineering Science*. 45, 3203-3209 (1990).

Del Colle, R., Fortulan, C. A., & Fontes, S. R. Manufacture and characterization of ultra and microfiltration ceramic membranes by isostatic pressing. *Ceramics International*, 37(4), 1161–1168. doi:10.1016/j.ceramint.2010.11.039. (2011).

Díaz L.A, Torrecillas R. Arcillas cerámicas: una revisión de sus distintos tipos, significados y aplicaciones. Instituto Nacional del Carbón (CSIC). Dpto. de Química de Materiales. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 41 [5] 459-470 Oviedo, España. (2002).

Diaz Pulido, A. P., Chintage Hernandez, N., Muñoz Moreno, D. P., Olay Gonzalez, W. R., Perilla Castro, C., Sanchez Ojeda, F., et al. Desarrollo sostenible y el agua como derecho en Colombia. *Estudios Socios-Juridicos*, 33. (2009).

Dietz, P., Hansma, P.K., Herrmann, K.-H. , Inacker, O., Lehmann, H.-D., “Atomicforce microscopy of synthetic UF membranes in air and under water”, *Ultramicroscopy*, 35 (1991) 155.

Dietz, P., Hansma, P.K., Inacker, O., Lehmann, H.-D. , Herrmann, K.-H., “Surface pore structures of micro- and ultrafiltration membranes imaged with the atomic force microscope”, *J.Memb. Sci.*, 65 (1992) 101.

Distritos Minero: Exportaciones e infraestructura de transporte. Unidad de Planeación Minero Energetica, (2005).

Dollimore, D., Heal, G.R., “An improved method for the calculation of pore size distribution from adsorption data”, *J. Appl. Chem.*, 14 (1964) 109.

Drioli, E., y Nakagaki, M. (2013). *Membranes and membrane processes*. Springer Science & Business Media.

E. A. Moreira, M. D. M. Innocentini, y J. R. Coury, “Permeability of ceramic foams to compressible and incompressible flow”, *J. Eur. Cer. Soc.*, vol. 24, no. 10-11, pp. 3209-3218, 2004.

Erdem, E., Karapinar, N., & Donat, R. (2004). The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of colloid and interface science*, 280(2), 309-314.

F. A. Dullien, "Single-Phase Transport Phenomena in Porous Media", en *Porous Media: Fluid transport and pore structure*, 1ra ed. Londres, Inglaterra: Academic Press, 1979, cap. 4, pp. 157-230.

Fang H.H.P., X. Shi, "Pore fouling of microfiltration membranes by activated sludge", *Journal of Membrane Science*: 264, 161-166 (2005).

Fonseca, P.L, Elaboración de ladrillos cerámicos alivianados a partir de mezclas de arcilla-diatomita, (Proyecto de Investigación de Maestría). Universidad Pedagógica Y Tecnológica de Colombia. Facultad de Ingeniería. Programa de Maestría en Metalurgia y Ciencias De Los Materiales. Tunja (2009).

Fritzsche, A.K., Arevalo, A.R., Moore, M.D., Weber, C.J., Elings, V.B., Kjoller, K., Wu, C.M., "The surface structure and morphology of polyvinylidene fluorid microfiltration membranes by atomic force microscopy", *J. Memb. Sci.*, 68 (1992) 65.

G. Santafé y A. Miranda. "Efecto de la temperatura y tiempo de cocción en porosidad de probetas o base de arcillas". (Trabajo de Grado) Universidad francisco de Paula Santander, Facultad de ingeniería, Plan de estudios de ingeniería de producción industrial. San José de Cúcuta. (2007).

García E, Suárez M. Las arcillas: propiedades y usos. Universidad Complutense (Madrid) y Universidad de Salamanca. España. (2011).

García G. Arcillas y otros materiales de interés cerámico de Andalucía. Yacimientos, propiedades y aplicaciones industriales (I). Resúmenes del XXXII Congreso Nacional de Cerámica y Vidrio, Almería; Editor Soc. Esp. Cerám. Vidrio (1992).

- García Romero, E., & Suárez Barrios, M. (2002). Las arcillas: propiedades y usos. Universidad Complutense. Madrid (España).
- GEA Filtration. Filtración por Membranas. Osmosis Inversa, Nanofiltración, Ultrafiltración y Microfiltración. Tecnologías de punta. Soluciones Individuales. p 5-7 (2010).
- Gippini E. Pastas cerámicas. Libro publicado bajo los auspicios de la Sociedad Española de Cerámica, Madrid (2001).
- Glaves, C.L., Smith, D.M., “Membrane pore structure analysis via NMR spin lattice relaxation experiments”, J. Memb. Sci., 46 (1989) 167.
- Grangeon A y Lescoche P. “Flat ceramic membranes for the treatment of dairy products: comparison with tubular ceramic membranes. Lait, 80:5-14 pp. (2000)
- Hansmann, G., Pietsch, H. “Electron microscopic picture of filter membrane surfaces”, Naturwiss, 36 250. (1998).
- Hernández, P., Prádanos, J., Calvo, L. Palacio. “Membranas Cerámicas y su utilidad en procesos de separación”. Cerámica y Vidrio 38(3). 185-192. (1999).
- Hernández, R., Fernández, C., & Baptista, P. Metodología de la investigación. Naucalpan, México: Mc Graw Hill Interamericana de México. F (1991).
- Hong S.P., T.H. Bae, T.M. Tak, S. Hong, A. Randall, “Fouling control in activated sludge submerged hollow fibre membrane bioreactors”, Desalination: 143, 219-228 (2002).
- Hongtao Zhu, Xianghua Wen a, Xia Huang. “Characterization of membrane fouling in a microfiltration ceramic system treating escondado effluent. Journal of membrane Science Vol 284. PP. 324-331. (2011).
- Inorganic Membranes: Markets, Technologies, Players. Business Communications Company, INC (1997).

Instituto Nacional de Estadística y Geografía. “Estadísticas a propósito del día mundial del medio ambiente”. México P. 3-4. (2011).

Isern Roselló, R., & Martínez Planas, M. D. M. (2011). Estudio experimental de la movilidad de metales pesados en sedimentos de la cuenca del Jequetepeque, Perú.

Itonaga T., K. Kimura, Y. Watanabe, “Influence of suspension viscosity and colloidal particles on permeability of membrane used in membrane bioreactor (MBR)”, *Water Science and Technology*: 50, 301-309 (2004).

J. Cembrero, C. Ferrer, M. Pascual y M. Á. Pérez, *Ciencia y tecnología de materiales - Problemas y cuestiones*, 1ra ed. Madrid, España: Pearson - Prentice Hall, 2005.

J.F. Bartolomé. El Caolín: composición, estructura, génesis y aplicaciones. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Vol 36, 7-19 p. (1997).

Jang-Hoon Ha, Eunji Oh, y In-HyuckSong, “The use of a diatomite–kaolin composite coating to design the characteristics of a sintered diatomite membrane”. *Ceramics International*, volumen 40 (1), 2221-2227, (2014).

Jefferson B., A. Brookes, P. Le-Clech, S.J. Judd, “Methods for understanding organic fouling in MBRs”, *Water Science and Technology*: 49, 237-244 (2004).

Jeng-Kuo Ting and Jeffrey Chi-Sheng Wu, *Cross-Flow Ultrafiltration of Oil/ Water Emulsions using Porous Ceramic Membranes*, *J. Chin. Inst. Chem. Engrs.* Vol. 30, No.3, 207-214 (1999).

Jiang T., M.D. Kennedy, B.F. Guinzbourg, P.A. Vanrolleghem, J.C. Schippers, “Optimising the operation of a MBR pilot plant by quantitative analysis of the membranefouling mechanism”, *Water Science and Technology*: 51, 19-25 (2005).

Judd S., “The MBR Book: Principles and applications of membrane bioreactors in water and wastewater treatment”, Elsevier: Oxford (2006).

Kaneko, K., “Determination of pore size and pore size distribution. 1. Adsorbents and catalysis”, *J. Memb. Sci.*, 96 p 59. (1994)

Kayvani Fard, A., McKay, G., Buekenhoudt, A., Al Sulaiti, H., Motmans, F., Khraisheh, M., & Atieh, M. (2018). Inorganic membranes: preparation and application for water treatment and desalination. *Materials*, 11(1), 74.

Korunic, Z. (1998). Diatomaceous earths, a group of natural insecticides. *Journal of Stored Products Research* 34 (2–3), 87–97.

Lartigue E. La tierra de diatomea como insecticida y antiparasitario natural en bovinos. Universidad nacional de San Luis. Facultad de ingeniería y ciencias económico sociales. Proyecto de investigación de maestría en gestión ambiental. 6 p. (2003)

Laspidou C.S., B.E. Ritmann, “A unified theory for extracellular polymeric substances, soluble microbial products, and active and inert biomass”, *Water Research*: 36, 2711-2720 (2002).

Le-Clech P., B. Jefferson, S.J. Judd, “Impact of aeration, solids concentration and membrane characteristics on the hydraulic performance of a membrane bioreactors”, *Journal of Membrane Science*: 218, 117-129 (2003).

Leguey, S., Carretero, M. I., Fabbri, B., & Galán, E. (2001). Caracterización mineralógica y química de los ladrillos de la Torre del Oro de Sevilla: una aproximación a la temperatura de cocción y origen de las materias primas. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 40(6), 457-461.

Li H., M. Yang, Y. Zhang, X. Liu, M. Gao, Y. Kamagata, “Comparison of nitrification performance and microbial community between submerged membrane bioreactor and conventional activated sludge system”, *Water Science and Technology*: 51, 193-200 (2005).

Li, W., Xing, W., y Xu, N. (2006). Modeling of relationship between water permeability and microstructure parameters of ceramic membranes. *Desalination*, 192(1-3), 340-345.

Louis, C., André A., Jean, D., Christian, G., Nadine, H., Anne, J., André L., *Inorganic membranes and solid state sciences*, *Solid State Sci.* 2, 313-334 (2000).

Luis Martín Lázaro (2001) Consideraciones sobre la extrusión, Dirección de MAQUICERAM S.A., 59-80.

M. Bonilla y L. Rangel. “Construcción de un prototipo cerámico para microfiltración de agua a nivel doméstico y análisis físico-químicos y microbiológicos de las aguas microfiltradas”. (Trabajo de Grado) Universidad francisco de Paula Santander, Facultad de Ingeniería, Plan de estudios de tecnología química. San José de Cúcuta. (2007).

M. R. Malcolm, "The Theory of Quantitative Log Interpretation", en *The Fundamentals of Electric Log Interpretation*, 2da ed. New York, USA: Academic Press INC, 1957, pt. 1, pp. 1-19.

M. S. Prasad, K. J. Reid and H. H. Murray. Kaolin: processing, properties and applications. *Appl. Clay Sci.*, 6, 87-119 (1991).

Madaeni S.S., A.G. Fane, D.E. Wiley, “Factors influencing critical flux in membrane filtration of activated sludge”, *Journal of Chemistry Technology and Biotechnology*: 74, 539- 543 (1999).

Magistocchi L., Infante P., Guisasola L., Salomón M. “Medidas de mitigación y gestión para la contaminación hídrica en el Gran Mendoza”. *Hacia la sustentabilidad: Los residuos sólidos como fuente de energía y materia prima*. ISBN 978-607-607-015-4. 220-225 p (2011).

Manosalva, S., Naranjo, M. “Geología y mineralogía de yacimientos de caolín en el departamento de Boyacá”. *Escuela de Ingeniería Geológica, UPTC, Sogamoso*. No (4) Vol. 4 No. 1, Julio de (2007).

- Merchán, W. N., Melo, S. G., & Sánchez, S. M. (2007). Mineralogía y geoquímica de diatomitas (Boyacá, Colombia). *Geología Colombiana*, 32, 77-88.
- Mesa J. M. Caolín y arcillas caoliníferas. En Recursos minerales de España, Colección textos Universitarios No 15, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid España. pp. 27-44. (1992).
- Mohsen K., Abdolghafar B. “Effect of fabrication parameters on morphology of porous kaolin ceramics”. Materials Science & Engineering Department, School of Engineering, Shiraz University, Shiraz, Iran. TMS Annual Meeting & Exhibition (2010).
- Monsalve Gil, Carlos and González Ocampo, Javier (2008) Membranas nanocompuestas de Nafion® – TiO<sub>2</sub> para celdas de combustible de etanol. Universidad Nacional de Colombia, Medellín. *Dyna*, 75 (154). pp. 159-166. ISSN 0012-7353.
- Moreira, E. A., Innocentini, M. D. M., & Coury, J. R. Permeability of ceramic foams to compressible and incompressible flow. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(10-11), 3209–3218. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2003.11.014. (2004).
- Morelli, A. C., & Baldo, J. B. (2003). Barbotinas cerâmicas contendo rejeito de vidro soda cal para maturação em baixa temperatura. *Cerâmica industrial*, 8(3), 42-46.
- Mulder M., “Basic principles of membrane technology”, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht. (2000).
- Nandi, B. K., Uppaluri, R., & Purkait, M. K. Preparation and characterization of low cost ceramic membranes for micro-filtration applications. *Applied Clay Science*, 42(1-2), 102–110. doi:10.1016/j.clay.2007.12.001. (2008).
- Nielson P.H., A. Jahn, “Extraction of EPS”, *Microbial Extracellular Polymeric Substances*: Springer-Verlag, Berlin (1999).



Orgaz, J.M.Albella, Membranas cerámicas en procesos industriales de separación, Química e Industria 39 (3) 145-151 (1993).

P. Joana. “Diagnostico comisión regional de competitividad”. Secretaria de productividad, TICS y gestión del conocimiento. Ministerio de Comercio, Industria y Turismo. República de Colombia (2013).

Padaki, M., Murali, R. S., Abdullah, M. S., Misdan, N., Moslehyani, A., Kassim, M. A., ... & Ismail, A. F. (2015). Membrane technology enhancement in oil–water separation. A review. *Desalination*, 357, 197-207.

Parra, A., & Silva, O. S. (2000). Mapa geológico del departamento de Boyacá. Ss. Rodríguez Parra Antonio José.

Reichelt, G. “Bubble point measurements on large areas of microporous membranes”, *J. Memb. Sci.*, 60. p 253. (1991).

Rodríguez-Carvajal J. (1990). Fullprof: a program for Rietveld refinement and pattern matching analysis. *Memorias. XV Congress of the IUCr. Satellite meeting on powder diffraction. Toulouse, Francia. 16-19 julio, pp. 127.*

Rosegrant M., Cai X. y Cline S. “Panorama global del agua hasta el año 2025. Como impedir un crisis inminente”. International Food Policy Research Institute. International Water Management Institute. ISBN 0-89629-648-2. 8-15 p. (2008).

Ross C.S., Kerr P.F. The Kaolin minerals. *Geol. Surv. Prof. Paper.*, 135-148 (1996).

Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C. W., Everett, D. H., Haynes, J. M., Pernicone, y Unger, K. K. (1994). Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 66(8), 1739-1758.

S. Vercauteren, K. Keyzer, E.F. Vansant, J. Luyten, R. Leysen, Porous Ceramic Membranes: Preparation, Transport Properties and Applications, *Journal of Porous Materials* 5, 241- 258 (1998).

Sánchez Font, F. (2007). Estudio y diseño de una planta de producción de membranas cerámicas de coste reducido.

Sánchez, C. (2012). Evolución de Los Registros de Resistividad y su Aplicación en la Estimación de la Saturación de Fluidos (Agua e Hidrocarburos)" recuperado de <http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/132.248.52.100/1833> (Doctoral dissertation, Tesis. pdf).

Sánchez, S. R. M., & Merchán, W. E. N. (2007). Geología y mineralogía de yacimientos de caolín en el departamento de Boyacá. *Ingeniería Investigación y Desarrollo: I2+ D*, 4(1), 48-52.

Sandeep P. Pradip C. Prepar. Preparation and characterization of microfiltration ceramic membrane for oily waste water treatment. *IJRET. International Journal of Research in Engineering and Technology*. eISSN: 2319-1163 | pISSN: 2321-7308. Volume: 03 Special Issue: 03 (2014).

Santafé, G., & Miranda, A. "Efecto de la Temperatura y Tiempo de Cocción en Porosidad de Probetas o Base de Arcillas Caolinitas". (Trabajo de grado). Universidad Francisco de Paula Santander, Cúcuta, Colombia. (2007).

Schrader G.A., A. Zwijnenburg, M. Wessling, "The effect of WWTP effluent zetapotential on direct nanofiltration performance", *Journal of Membrane Science*: 266, 80-93 (2005).

Sérgi, G., Arroyo, P., Curvelo P. "Biodiesel production from degummed soybean oil and glycerol removal using ceramic membrane" *Journal of membrane Science* Vol 378. PP. 453-461. (2011).

Shi-Hee Lee, Koo-Chun Chung, Min-Chul Shin, Jong-In Dong, Hee-Soo Lee, Keun Ho Auh, Preparation of ceramic membrane and application to the crossflow microfiltration of soluble waste oil, *Materials Letters* 52, 266-271 (2002).

Simão, L., Caldato, R. F., Innocentini, M. D. M., & Montedo, O. R. K. (2015). Permeability of porous ceramic based on calcium carbonate as pore generating agent. *Ceramics International*, 41(3), 4782–4788. doi:10.1016/j.ceramint.2014.12.031

Šljivić, M., Smičiklas, I., Pejanović, S., & Plećaš, I. (2009). Comparative study of Cu<sup>2+</sup> adsorption on a zeolite, a clay and a diatomite from Serbia. *Applied Clay Science*, 43(1), 33-40.

Torres, J., de Gutiérrez, R. M., Castelló, R., & Vizcayno, C. (2011). Análisis comparativo de caolines de diferentes fuentes para la producción de metacaolín. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 31(1), 35-43.

Toshinori Tsuru. “Inorganic porous membrane for liquid phase separation, *Separation and Purification Methods*” 30,(2), 191-220 (2001).

Towler, G., Bond, A. E., Watson, S., Norris, S., Suckling, P., y Benbow, S. (2012). Understanding the behaviour of gas in a geological disposal facility: modelling coupled processes and key features at different scales. *Mineralogical Magazine*, 76(8), 3365-3371.

Universidad Católica de Valparaíso. (s.f.). Determinación del coeficiente de permeabilidad. Obtenido de <http://icc.ucv.cl/geotecnia/docencia/02laboratorio/permeabilidad.pdf>

Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia (2013). Proyecto aprovechamiento de recursos mineros - energéticos y generación de un modelo de planeación para la prospección y explotación de minerales estratégicos del departamento de Boyacá.

Van der Bruggen, B., Vandecasteele, C., Van Gestel, T., Doyen, W., & Leysen, R. (2003). A

review of pressure-driven membrane processes in wastewater treatment and drinking water production. *Environmental progress*, 22(1), 46-56.

Vercauteren, K. Keyzer, E.F. Vansant, J. Luyten, R. Leysen, Porous Ceramic Membranes: Preparation, Transport Properties and Applications, *Journal of Porous Materials* 5, 241- 258 (1998).

Yeom I.T., K.R. Lee, Y.G. Choi, H.S. Kim, Y. Lee, “Evaluation of a membrane bioreactor system coupled with sludge pre-treatment for aerobic sludge digestion”, *Proceedings of the Water Environment-Membrane Technology Conference: Seoul, Korea* (2004).

Yoshino, Y., Suzuki, T., Nair, B. N., Taguchi, H., & Itoh, N. (2005). Development of tubular substrates, silica based membranes and membrane modules for hydrogen separation at high temperature. *Journal of Membrane Science*, 267(1-2), 8-17.

Zeman y Zydney. “Microfiltration and ultrafiltration: Principles and applications. Marcel Dekker: New York. 603 p. (2003).

Zeman, L., “Characterization of microfiltration membranes by image analysis of electron micrographs. Functional and morphological parameters”, *J. Memb. Sci.*, 71 (2009) 233 p.

Zheng, R., Ren, Z., Gao, H., Zhang, A., & Bian, Z. (2018). Effects of calcination on silica phase transition in diatomite. *Journal of Alloys and Compounds*.