

DESARROLLO DE MEMBRANAS A PARTIR DEL EMPLEO DE MINERALES CUBANOS

BLASA C. DELGADO DIÉZ¹⁽¹⁾, JOSÉ MARCHESE²⁽²⁾, ARAMIS FERNÁNDEZ RODRÍGUEZ¹, TANIA LUBIAN MARTÍNEZ¹, ISMARI SALGADO MACHÍN¹

1 Centro Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica

2 Facultad de Ciencias Físico - Matemáticas y Naturales, UNSL

Correo: (1) blasa@cipimm.minem.cu, (2) marchese@unsl.edu.ar

RESUMEN

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

Las membranas son láminas muy delgadas de polímeros, geles, vidrio, metal, cerámica, carbón o compósitos de estos, de alta permeabilidad y estructura uniforme de poros con tamaños que oscilan entre varios micrómetros y fracciones de nanómetros.

El objetivo del presente trabajo fue el desarrollo de membranas cerámicas mediante el empleo de minerales cubanos, con vistas a ser utilizadas en el tratamiento de efluentes.

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

Se obtuvo un lote de membranas tubulares activas y otro lote de membranas depositadas en el interior de los soportes, las cuales fueron caracterizadas. Los resultados obtenidos fueron satisfactorios, siempre dentro de los parámetros establecidos de este tipo de material.

ABSTRACT

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

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

The objective of the present work was the development of ceramic membranes using Cuban minerals to being used in the effluents treatment.

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

A lot of active tubular membranes and another lot of membranes deposited inside the supports were obtained, which were characterized, and the obtained results were satisfactory, being in the established parameters of this material type.

INTRODUCCIÓN

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

En las operaciones de separación, la membrana ofrece varias ventajas básicas:

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

El mercado total de membranas se encuentra desigualmente distribuido, con cerca del 75 % del mercado localizado en Estados Unidos, Europa y Japón. Mundialmente, más de 100 compañías están involucradas de una manera u otra en la tecnología de membrana, pero solo cerca de 60 son fabricantes de membranas o módulos. Las restantes compañías están implicadas solo en el diseño de procesos e ingeniería de plantas que utilizan membranas como componentes.

Las membranas cerámicas fueron las primeras que se obtuvieron. Han tenido un gran desarrollo y actualmente dominan una buena parte del mercado, debido a sus propiedades excepcionales de estabilidad para muchas aplicaciones en difíciles condiciones (Burgfels & Kochloeft, 1989; Kasabova *et al.*, 1988; Denbrovetskaya *et al.*, 1989). Estas son confeccionadas a partir de mezclas de óxidos como Al_2O_3 , ZrO_2 o TiO_2 , así como aluminosilicatos.

La mayor parte de las pastas cerámicas comerciales se preparan en base a polvos de ZrO_2 y Al_2O_3 para el soporte primario, y otros como TiO_2 y CeO_2 para la primera capa. Adicionalmente se usa el carbón, el acero inoxidable poroso, la mullita, el vidrio y la cordierita. Es evidente que la composición, la estructura y la textura porosa del soporte han de tener influencia sobre la

permeabilidad, así como las propiedades eléctricas del líquido filtrado, ya que el transporte a través de los sistemas capilares es muy dependiente de las interacciones de las especies con el material del soporte. En el proceso de preparación de la pasta se incluyen, además de la dosificación y la molienda previa de algunas materias primas, la molienda y homogenización de la mezcla, la filtración de la suspensión, el filtro - prensado y la extrusión al vacío de la pasta para eliminar el exceso de humedad y el aire ocluido respectivamente. Un número importante de soluciones se basan en los materiales aluminosilicatos tradicionales de la industria cerámica con adiciones de CaO , MgO , CMC, carbón activado, lignito y la cordierita (Egiazarov *et al.*, 1986).

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

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

En este trabajo se discuten los resultados de las investigaciones realizadas como continuación de Proyectos Nacionales de Investigación desarrollados en el laboratorio. En el primero se trató la síntesis de membranas cerámico-zeolíticas de microfiltración y ultrafiltración y su aplicación en la potabilización de agua y efluentes galvánicos, entre los años 2002 y 2004. Un segundo proyecto *Estudio de factibilidad para la producción de membranas cerámicas*, se llevó a cabo entre el 2004 y el 2006, con el objetivo de establecer, mediante una ingeniería básica, las soluciones técnicas fundamentales para realizar la puesta en explotación de la línea para obtención de las membranas cerámicas, así como la estimación de sus parámetros económicos y financieros, de acuerdo con la necesidad de sustituir importaciones. Un tercer proyecto, denominado *Diseño y estudio de viabilidad de una planta demostrativa de potabilización de aguas con membranas (2006-2007)*, fue realizado para demostrar la viabilidad de los métodos de potabilización de agua de pozo con las membranas cerámicas desarrolladas en el CIPIMM, mediante los análisis rigurosos de la factibilidad económica.

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

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales y equipamiento empleado

Para el desarrollo de la formulación, se realizó una búsqueda sobre las materias primas y las mezclas empleadas en las síntesis de membranas obtenidas en Argentina, las experiencias del trabajo del CIPIIM y la disponibilidad de las materias primas cubanas (Burggaaf & Cot, 1986; Marchese & Amaral, 1999; Almandoz, 2009 a, b). A partir de este análisis fueron escogidos los materiales siguientes:

- Materias primas:
 - o Arcilla Pinar del Río (moja hueva), 30 %
 - o Caolín gris, 30 %
 - o Oxido de Alúmina, 40 %
- Equipamiento empleado:
 - o Molino de bolas de porcelana, con capacidad de 5 litros
 - o Agitador digital
 - o Estufas
 - o Horno programable
 - o Tamices
 - o Moldes de yeso
 - o Difractómetro de Rayos X RIGAKU D/MAX-3C.
 - o Permeabilímetro
 - o Porosímetro de mercurio

Los difractogramas se realizaron por el método de polvo y se registraron en un equipo Philips modelo PW - 1710 con los parámetros de operación que se muestran en la Tabla I.

Tabla I. Parámetros de operación del difragtograma realizado.

PARÁMETRO	
Goniómetro	2,65
vertical	0,054
Sistema de focalización	Bragg-Brentano
Radiación Ka	Fe
Filtro	Mn
Diferencia de potencial aplicada	30 kV
Corriente anódica	20 mA
La calibración del equipo se chequea con patrón externo	Silicio
Registro angular	6-80° (2θ)

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

Los resultados numéricos de intensidades relativas y ángulos de difracción fueron convertidos en difractogramas continuos con el empleo del programa *Origin 7.0*. Las distancias interplanares se determinaron con el programa *Ttod* para PC. El análisis cualitativo de fases se realizara con la utilización de la base de

datos PCPDFWIN, versión 1.30, JCPDS-ICDD / 2002, compatible con Windows 98 para Office 2000.

Metodología empleada

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

La deposición de la capa inicial debe asegurar la creación de una interfaz armónica entre dicha capa y el soporte sin bloquear sus poros superficiales. Sería muy ventajoso poder confinar la capa al interior de los poros superficiales del soporte, pero hasta el momento no se ha logrado garantizar la homogeneidad en la penetración de la solución.

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

1. Moler las materias primas en molino de bolas de porcelana de capacidad 5 litros.
2. Tomar muestras de la pastas a diferentes tiempos de molienda:
 - o 30 minutos
 - o 1 hora
 - o 2 horas
 - o 4 horas
3. Determinar el peso específico de cada pasta hasta peso específico ideal para formulación a emplear (1,5 - 1,7 g/cm³).
4. Realizar el análisis granulométrico de cada pasta (50, 100, 200, 250, 270, 325 mesh).
5. Realizar la prueba en molde cerámico (dedal) para establecer el tiempo necesario para las coladas con vistas a obtener las capas activas. Realizar el vertimiento por colada en el molde tubular cerámico y dejar secar durante 24 horas, para su posterior quema. Realizar la deposición de la capa activa en el interior del soporte cerámico, de ser necesario volver a ajustar el peso específico de la pasta a 1,3 g/cm² para realizar las coladas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Una vez revisada la disponibilidad de las materias primas cubanas empleadas en la actualidad en empresas cerámicas, se seleccionaron la arcilla Pinar del Río (amarilla), el caolín gris, el óxido de aluminio (alúmina, grado reactivo) y el agua para su empleo en la obtención de las membranas tubulares. Los resultados del análisis químico se presentan en la Tabla II.

Las Figuras 1 y 2 muestran los resultados de los difractogramas realizados a la materia prima empleada. Como se observa, la muestra de arcilla Pinar del Río es cuarzo (SiO₂) en su totalidad,

ya que no existen máximos que denuncien otra fase cristalina. Es necesario señalar que el análisis químico realizado presenta un 3,8 % de hierro, mientras que la muestra caolín gris es una mezcla de hidromoscovita.

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

Muestra	Na (%)	K (%)	Mg (%)	Ca (%)	Fe (%)
Arcilla de Pinar del Río (Moja hueva) (M2)	0,26	0,48	0,32	0,49	3,80
Caolín Gris (M3)	0,14	1,47	0,22	0,21	0,82

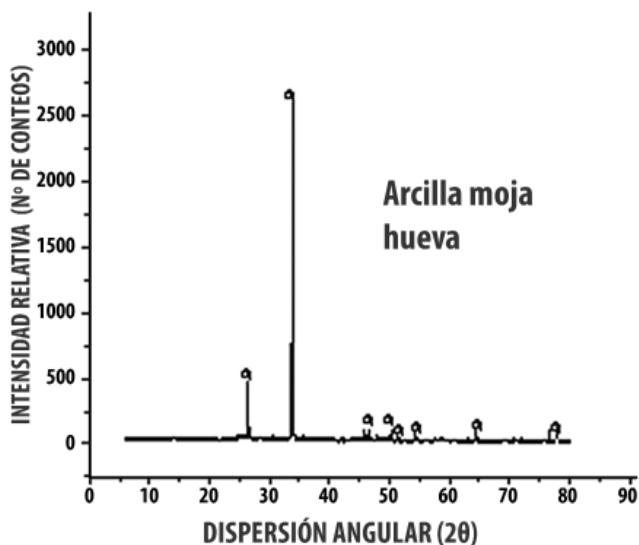


Figura 1. Resultados del difractograma de la arcilla Pinar del Río.

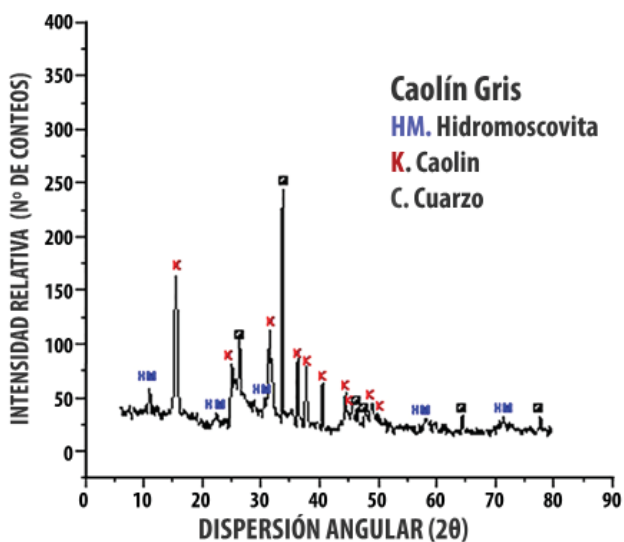


Figura 2. Resultados del difractograma del caolín gris.

Análisis cualitativo

Los datos fueron adquiridos a 3° min. para valores de 2 entre 10° y 90°. Las muestras en polvo fueron colocadas sin ningún tratamiento previo en portamuestra plano de vidrio. La identificación de las fases presentes en las muestras fue realizada utilizando las bases de datos del *Joint Commite for Powdwe Diffraction Sources* (JCPDS).

En la Tabla III se muestra el resultado de la composición de fases de las materias primas.

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

Tabla III. Composición de fases de las materias primas utilizadas (M2 - arcilla Pinar del Río filtrada (blanca); M3 - caolín gris filtrada; M22 - residuos arcilla Pinar del Río (moja hueva); M33 - residuos caolín gris).

Muestras	Nombre Archivo	Fases Presentes
M2	Z06810.dat	SiO ₂
M3	Z06811.dat	SiO ₂
M22	Z06827.dat	SiO ₂ Al ₂ SiO ₂ O ₅ (OH) ₄
M33	Z06828.dat	SiO ₂ Al ₂ SiO ₂ O ₅ (OH) ₄

Tabla IV. Parámetros de las masas de membranas.

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

Después de realizar la caracterización de las materias primas escogidas se procedió a la obtención de las membranas cerámicas, de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente. Dichas muestras fueron calcinadas en un horno programable hasta alcanzar una temperatura de 1200 °C y luego fueron sometidas a un análisis de poro simetría de mercurio.

Se obtuvo un lote de membranas tubulares mediante los pasos descritos en los acápites anteriores. Posteriormente se inició su caracterización.

Los resultados de esta caracterización pueden ser observados en la Tabla V. Puede notarse que la muestra MB4 presenta un área total de poro más alta que la restantes muestras, con diámetro promedio de poro menor, lo que la hace más perspectiva.

Aunque los resultados son preliminares, pueden considerarse satisfactorios, dado que la muestra MB4 tiene las mismas propiedades obtenidas por otros autores (con ensayos a mayor escala en el CIPIMM), como la porosidad total, la densidad aparente, entre otras. Los mejores valores o valores similares fueron obtenidos para las membranas MB4.

Tabla V. Caracterización de las muestras por porosimetría de mercurio.

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

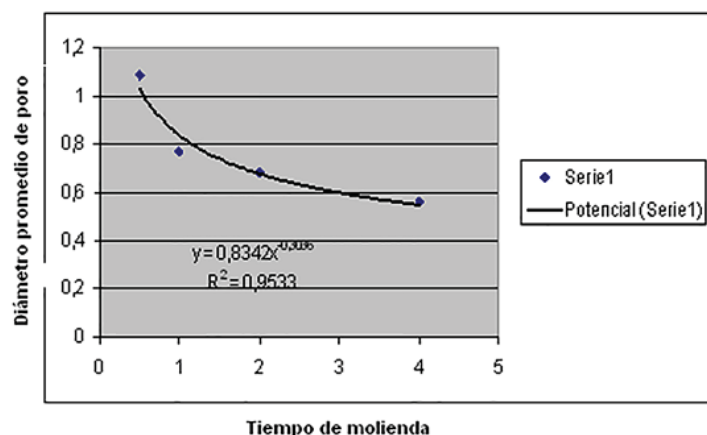


Figura 3. Relación entre diámetro promedio de poros (mm) contra tiempo (h).

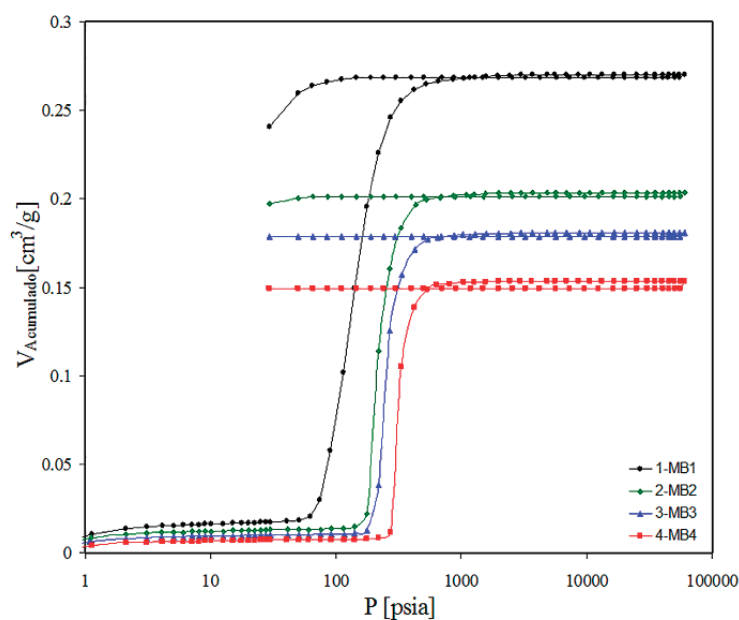


Figura 4. Volumen acumulado de poros.

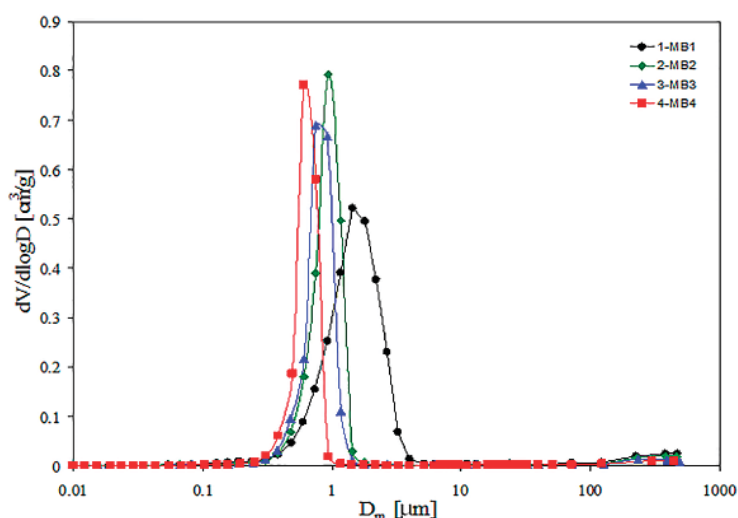


Figura 5. Distribución de poros.

Este comportamiento se puede observar cuando se grafica el diámetro promedio de poros contra el tiempo de molienda, con la tendencia que se muestra en la Figura 3.

De la figura se puede observar que a un tiempo de molienda de 4 h, las condiciones de la carga de bolas utilizadas y las revoluciones del molino son adecuadas, ya que se obtiene un diámetro de poros similar a las membranas obtenidas en el CIPIMM, las cuales dieron resultados positivos en los ensayos prácticos. En general responden a los parámetros normados para este tipo de membranas.

Para determinar el volumen acumulado total de poro en la muestra MB4 (Figura 4), se aplicó una mayor presión como resultado de una distribución del diámetro de partículas de los poros más estrecha, como puede verse en la Figura 5.

Es posible observar que la distribución de poros es muy estrecha para MB4, lo que es similar a muestras ensayadas en el CIPIMM. Esta distribución tiende a ser unimodal, y el diámetro de poros se encuentra aproximadamente entre 0,5 y 0,1 μm, centrados a los 0,67 μm, que corresponde al menor diámetro de poros y se encuentra en el rango de membranas de microfiltración.



Figura 6. Lote de membranas tubulares obtenidas.

En la Figura 6 se puede observar el lote de soporte y membranas tubulares obtenidas, las cuales presentaron buenas propiedades de resistencia mecánica.

En trabajos desarrollados en el CIPIMM se han obtenido resultados favorables en el tratamiento de agua con el empleo de membranas cerámicas similares obtenidas con otras materias primas.

CONCLUSIONES

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

RECOMENDACIONES

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

BIBLIOGRAFÍA

- Almandoz, M. C., 2009 a. *Membranas cerámicas de microfiltración: preparación, caracterización y aplicaciones*. Tesis doctoral. Universidad de San Luis. Inédito
- Almandoz, M. C., 2009 b. *Flujo a través de membranas impulsado por presión*. Disponible en: <http://www0.unsl.edu.ar/~webseu/memoria2009.pdf>
- Burgfels, G., Kochloeft, K., 1989. *Nickel catalyst on alumina - calcium aluminate support for the steam reforming of hydrocarbons*. Pat. DE 3 705 183.
- Burggraaf, A. J., Cot L., 1996. *Membrane Science and Technology: Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology*. Amsterdam: Elsevier.
- Burggraaf A. J., Keizer, K., Hassel, B. A., 1989. *Ceramic nanostructure materials membranes and composite layers*. *Solid State Ionics*, 32 - 33 (2): 771 - 772.
- Denbrovetskaya, E. N., Levanyuk, T. A., Zaichuk, I. A., Sichkov, O. N., 1989. *Effect of alkaline additives on the activity and coking of a nickel catalyst for natural gas conversion*. *Jim. Tekhnol. (Kiev)*, 3: 22 - 27.
- González, C; Delgado, B. 2005. *Tecnología para la producción de membranas*. Informe de investigación. La Habana: CIPIMM. Inédito
- Egiazarov Y. G., Potapova, L. L., Cherches, B. K., Savchits, M. F., 1986. *Support for a catalyst of pyrolysis of hydrocarbon raw material*. Pat. SU 1 243 8112.
- Kasabova, N., Shishkov, D., Velinova, T., 1988. *Structure formation of high-temperature supports in the presence of additions*. *Jim. Ind.*, 60 (10): 456 - 458.
- Marchese, J., Amaral, M., 1999. *Aplicación de cerámica de membrana a slaughterhouse. Wastewater treatment*. *Global symposium on recycling, waste treatment and clean technology*, Volume 11.
- Yu, C., Klein, L. C., 1992. *Supported alumina membranes by an in situ sol-gel method*. *J. Amer. Ceram. Soc.* 75 (9): 2613 - 2614.