



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Evaluación de los métodos de hidrometalurgia, pirometalurgia y estabilización solidificación en el tratamiento de lodos procedentes de plantas de aguas residuales de procesos de cromado

Jhon Jairo Castañeda Bocanegra

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de ingeniería, Departamento de ingeniería mecánica y mecatrónica, Maestría en materiales y procesos.

Bogotá, Colombia.

2015

Evaluación de los métodos de hidrometalurgia, pirometalurgia y estabilización solidificación en el tratamiento de lodos procedentes de plantas de aguas residuales de procesos de cromado

Jhon Jairo Castañeda Bocanegra

Trabajo de investigación presentado como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ingeniería - Materiales y procesos

Director:

Ingeniero Magister Edgar Espejo Mora

Línea de Investigación:

Materiales nuevos

Grupo de Investigación:

AFIS

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de ingeniería, Departamento de ingeniería mecánica y mecatrónica, Maestría en materiales y procesos.

Bogotá, Colombia.

2015

(Dedicatoria o lema)

*A mi adorada esposa Maribell por su
compañía, paciencia e incondicional apoyo en
la construcción de mi pasión, el aprendizaje.
De igual forma a los motores e inspiradores
de dicha pasión, mis Hijos Ana María y
Edward Daniel.*

Agradecimientos

En primer lugar agradezco al autor de la vida por permitirme hacer los que a mí más me gusta, tratando en todo momento de buscar el bien común; y porque gracias a la caridad y buena voluntad de muchas personas se pudo desarrollar el trabajo.

Como segundo quiero dar mis agradecimientos al Ingeniero Magister Edgar Espejo Mora, quien fue el director de este trabajo, cuyos consejos, apoyo y en especial el ejemplo para trabajar, permitieron que este trabajo se pudiera llevar adelante. A las directivas Ingenieros Néstor Algeciras y Oscar Suarez y al personal técnico Ricardo Cortez del laboratorio de ingeniería química de la Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá, quienes incondicionalmente facilitaron todos los medios para poder realizar las pruebas de TCLP, las mediciones en el equipo de absorción atómica y el montaje para el proceso de destilación de los residuos líquidos. A los técnicos Carlos Fernando Sánchez y Saúl Parra del laboratorio de ingeniería ambiental de la Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá, quienes facilitaron algunos recursos físicos como mallas, tamices, equipo multiparámetros, agua destilada etc. A la Doctora Gloria Ivonne Cubillos profesora del departamento de química de la Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá, quien facilito algunos recursos físicos y reactivos. Al Doctor Luis Carlos Ardila Téllez investigador de la facultad de ingeniería de la Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá, por sus aportes en el análisis de los difractogramas. A los laboratoristas Elmer Lancheros y Nelson Cárdenas, excompañeros y amigos que con sus consejos y comentario ayudaron mucho en las pruebas de estabilización solidificación. Finalmente un agradecimiento muy especial al Ingeniero Andrés Jaramillo director de gestión ambiental del grupo Corona, el cual facilito el lodo para el desarrollo de esta tesis.

Resumen

En el presente trabajo se evaluaron tres diferentes procesos para el tratamiento de lodos provenientes de plantas de tratamientos de aguas residuales industriales de procesos galvánicos, con altos contenidos de metales como Cu, Cr y Ni; teniendo en cuenta aspectos como la reducción en la toxicidad del lodo, la no generación de subproductos, y la valorización que se les pueda dar. El primero fue el proceso de estabilización/solidificación, en el cual se usó arcilla roja para la preparación de baldosas cerámicas; se evaluaron el contenido de lodo en la arcilla 0%, 1%, 5% y 10%, y la temperatura máxima de cocción 1120°C y 1190°C. A las probetas obtenidas se les realizó la prueba estándar de la Environmental Protection Agency - EPA 1311 para determinar su efectividad en la retención de los metales. Además se les evaluó las propiedades técnicas, mecánicas y microestructurales de las muestras cocidas. El segundo fue el proceso de la hidrometalurgia, en el cual se usó como agente de extracción ácido sulfúrico 1:1 usando una relación S/L 1/20, se dejó en agitación durante 24 horas y se separó la mezcla por filtración. A los extractos con los metales en dilución se les subió el pH a 5 y 10 con adiciones de NaOH al 30% m/v para precipitarlos y luego separarlos por filtración. El tercero y último fue el de la pirometalurgia, en el cual se usó un horno de inducción donde se fundió un acero de bajo carbono al cual se le adiciono el lodo seco, para su integración en el metal líquido. En este proceso se tuvieron problemas porque se perforo el crisol del horno, generando riesgo para el personal allí presente. Por tal motivo hubo que probar procesos que no implicaran adicionar el lodo dentro del crisol del horno. Como resultados se obtuvo que en el proceso de E/S la retención de los metales fue de más del 99% y se da por micro y macroencapsulado; En la hidrometalurgia la extracción de metales fue de más del 97%. Y en la pirometalurgia la agitación del metal fundido es vital para la integración del lodo.

Palabras clave: Lodo galvánico, estabilización/solidificación, hidrometalurgia, pirometalurgia.

Abstract

In this paper three different processes for the treatment of sludge from treatment plants for industrial wastewater of galvanic processes with high levels of metals such as Cu, Cr and Ni were evaluated; taking into account issues such as reducing the toxicity of the sludge, non-product generation, and the value that can be given. The first was the solidification stabilization process, in which red clay was used for the preparation of ceramic tiles; the sludge content in the clay 0%, 1%, 5% and 10%, and the peak firing temperature is 1120 °C and 1190 °C assessed. The obtained specimens was performed according to estándar of the Environmental Protection Agency EPA 1311 to determine their effectiveness in retaining the metals. They were also evaluated properties techniques, mechanical and microstructural cooked samples. The second was the hydrometallurgical process, which was used as extractant sulfuric acid 1:1 using an S / L ratio 1/20, was allowed to stir for 24 hours and the mixture was filtered off. A extracts the metals in dilution were raised the pH to 5 and 10 with additions of NaOH 30% m / v to precipitate them and then separating them by filtration. The third and last was the pyrometallurgy, in which an induction furnace was used, where low carbon steel was melted to which was added dry sludge, for integration into the melted liquid. In the process there was problems because that the crucible of the furnace is pierced, causing danger to personnel present there. Therefore we had to try adding processes not involving the mud into the crucible. As results obtained in the process E/S metals retention was more than 99% and is given by micro and macroencapsulado; In hydrometallurgical metal extraction was more than 97%. In pyrometallurgy agitation of molten it is critical for integration sludge.

Keywords: Galvanic sludge, stabilization/solidification, hydrometallurgy, pyrometallurgy

Contenido

	Pág.
Resumen.....	IX
Lista de figuras.....	XIII
Lista de tablas.....	XIV
Lista de fotografías.....	XVI
Lista de cuadros.....	XVIII
Introducción.....	1
1. Marco teórico.....	5
1.1 Generalidades de la industria galvánica.....	5
1.2 Proceso de cromado.....	5
1.3 Tratamiento de aguas residuales industriales.....	7
1.4 Tratamiento de lodos galvánicos.....	7
1.4.1 Hidrometalurgia.....	8
1.4.2 Pirometalurgia.....	12
1.4.3 Estabilización solidificación.....	15
1.5 Técnicas de caracterización.....	19
1.5.1 Absorción atómica (A.A).....	19
1.5.2 Espectroscopia de emisión óptica OES.....	20
1.5.3 Difracción de rayos-X (DRX).....	21
1.5.4 Fluorescencia de rayos-X (FRX).....	22
1.5.5 Características técnicas.....	23
1.5.6 Procedimiento de lixiviación para características de toxicidad (TCLP).....	24
2. Desarrollo experimental.....	27
2.1 Pruebas piloto.....	27
2.1.1 Hidrometalurgia.....	27
2.1.2 Estabilización / solidificación (E/S).....	28
2.1.3 Pirometalurgia.....	32
2.2 Consecución y caracterización de la materia primas.....	33
2.2.1 Lodo galvánico.....	33
2.2.2 Arcilla.....	36
2.3 Proceso de estabilización/solidificación.....	36
2.4 Proceso de Hidrometalurgia.....	45
2.5 Proceso de Pirometalurgia.....	56

3.	Resultados.....	61
3.1	Caracterización del lodo.....	61
3.2	Resultados estabilización/solidificación.....	63
3.2.1	Distribución granulométrica.....	63
3.2.2	Plasticidad.....	65
3.2.3	Pérdidas por calcinación.....	65
3.2.4	Contracción.....	65
3.2.5	Absorción.....	66
3.2.6	Fuerza de rotura.....	69
3.2.7	Resistencia a la flexión.....	71
3.2.8	Resultados TCLP.....	71
3.2.9	Análisis superficie de fractura.....	73
3.3	Resultados hidrometalurgia.....	79
3.4	Resultados pirometalurgia.....	86
3.4.1	Prueba piloto.....	86
3.4.2	Prueba en fundición nodular.....	87
3.4.3	Prueba como nodulante.....	88
3.4.4	Prueba con lodo calcinado y prensado.....	88
4.	Análisis de resultados.....	91
4.1	Caracterización del lodo.....	91
4.2	Estabilización/solidificación.....	92
4.2.1	Características técnicas.....	92
4.2.2	Prueba de lixiviación para características de toxicidad TCLP.....	98
4.2.3	Superficie de fractura.....	100
4.2.4	Retención de metales.....	101
4.3	Hidrometalurgia.....	103
4.3.1	Extracción de metales.....	106
4.4	Pirometalurgia.....	107
4.4.1	Retención de metales.....	108
4.5	Ventajas y desventajas de los procesos evaluados.....	109
5.	Conclusiones y recomendaciones.....	111
5.1	Conclusiones.....	111
5.2	Recomendaciones.....	113
A.	Anexo: imágenes fotográficas de la superficie de fractura tomadas al estereoscopio 16X.....	115
B.	Anexo: imágenes superficie de fractura por SEM 1600X.....	117
C.	Anexo: imágenes ceramograficas superficie de fractura 200X.....	119
D.	Anexo: espectros EDS de los residuos sólidos finales.....	121
	Bibliografía.....	123

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1.1 Esquema del proceso de cromado de piezas plásticas.....	6
Figura 1.2 Secuencia de etapas físico-químicas de la hidrometalurgia. [10].....	9
Figura 1.3 Esquema general de un proceso pirometalúrgico.....	13
Figura 1.4 Esquema general de espectrómetro de absorción atómica de llama [37].	20
Figura 1.5 Espectrómetro de emisión óptica [38].....	20
Figura 1.6 Esquema de Difracción de Rayos X en los planos cristalinos de un sólido [39]	21
Figura 2.1 Curvas del ciclo de cocción en el horno piloto.	40
Figura 2.2 Diagrama de resumen del proceso estabilización solidificación.....	41
Figura 2.3 Diagrama de resumen del proceso de la hidrometalurgia.	55
Figura 2.4 Diagrama de resumen del proceso de la pirometalúrgia.....	59
Figura 3.1 Resultados análisis distribución granulométrica de las diferentes dosificaciones y el lodo.....	64

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 2.1 Metales extraídos por TCLP con probetas completas.	29
Tabla 2.2 Metales extraídos por TCLP con probetas maceradas.	29
Tabla 2.3 Composición química del metal sin y con lodo.	32
Tabla 3.1 Composición química del lodo por la técnica de FRX*	61
Tabla 3.2 Composición química del lodo por la técnica de AA.	61
Tabla 3.3 Pérdidas por calcinación a diferentes temperaturas.	63
Tabla 3.4 Tamaño de partícula (μm) de las fracciones d10, d50 y d90 de las dosificaciones y el lodo.	64
Tabla 3.5 Resultados de la medición de la plasticidad (% H_2O).	65
Tabla 3.6 Resultados de las pérdidas por calcinación (%).	66
Tabla 3.7 Resultados de la medición de la contracción (%).	67
Tabla 3.8 Resultados de la medición de la absorción (%).	68
Tabla 3.9 Resultados de la medición de la fuerza de rotura (kgf).	70
Tabla 3.10 Resultados de la medición de la resistencia a la flexión (kgf/cm^2).	71
Tabla 3.11 Resultados pruebas TCLP.	72
Tabla 3.12 Resultados de los metales recuperados del lodo a diferente granulometría por hidrometalurgia.	80
Tabla 3.13 Porcentaje de residuo blanco que quedó de las diferentes pruebas por hidrometalurgia.	81
Tabla 3.14 Cantidad (g) de solido precipitado a pH5, pH10 y total por granulometría.	82
Tabla 3.15 Cantidad de metales obtenidos a pH5, pH10 y total, frente al esperado por granulometría.	82
Tabla 3.16 Resultados de los análisis de los contenidos de metales en el residuo líquido de la hidrometalurgia.	84
Tabla 3.17 Comparativo del pH y la conductividad del residuo líquido antes y después de ser destilados.	84
Tabla 3.18 Resultados de los análisis de los contenidos de metales en residuos líquidos destilados.	84
Tabla 3.19 Cantidad de residuos líquidos y sólidos finales del proceso de hidrometalurgia.	86
Tabla 3.20 Composición química del residuo sólido final separado en el proceso. Por sonda EDAX. (% en peso).	86
Tabla 3.21 Composición química de la fundición con y sin lodo.	87
Tabla 3.22 Composición química del metal base con y sin lodo.	88
Tabla 4.1 Cantidad de metales en mg/kg adicionado a cada dosificación.	101

Tabla 4.2 Cantidad de metales en mg/kg extraídos de cada dosificación en la prueba TCLP.....	102
Tabla 4.3 % de metales retenidos.	102
Tabla 4.4 Eficiencia en la precipitación de los metales.	105
Tabla 4.5 Contenido mg/kg de los metales de interés para cada una de las granulometrías probadas y el lodo.....	106
Tabla 4.6 Eficiencia en la extracción los metales de interés.	107

Lista de fotografías

Fotografía 1 Variación del color del esmalte en las probetas que se adiciono el lodo con respecto al estándar sin lodo.	30
Fotografía 2 Micrografía óptica del metal sin lodo 200X.....	33
Fotografía 3 Micrografía óptica del metal con lodo 200X.....	34
Fotografía 5. Proceso de caracterización del lodo, (a) digestión en medio acido, (b) sistema de filtración, (c) Medición en absorción atómica.....	35
Fotografía 6 Proceso calcinación del lodo.....	36
Fotografía 7 Proceso de mezclado y homogenización de la arcilla con el lodo, (a) Jarra de bolas, (b) molino girajarras.....	38
Fotografía 8 Proceso de caracterización de la mezcla arcilla-lodo, (a) granulometro laser Cilas 1064, (b) Plasticimetro PFEFERKOR.....	38
Fotografía 9 Proceso de compactación de las probetas de las diferentes dosificaciones, (a) prensa hidráulica, (b) probetas prensadas.....	39
Fotografía 10 Proceso de cocción de las probetas prensadas, (a) horno piloto de rodillos monoestrato, (b) ingreso de probetas al horno.....	39
Fotografía 11 Probetas cocidas de las dosificaciones.....	42
Fotografía 12 Proceso de medición de la resistencia a la flexión en flexímetro Nannetti.	42
Fotografía 13 Muestras trituradas y tamizadas para el proceso de extracción TCLP.	43
Fotografía 14 Proceso de extracción TCLP.....	44
Fotografía 15 Extractos pruebas TCLP, (a) probetas cocidas a 1120°C, (b) probetas cocidas a1190°C.....	45
Fotografía 16 Proceso inicial para la extracción de los metales contenidos en el lodo, (a) pesaje en la balanza analítica, (b) adición de ácido sulfúrico con muestras de efervescencia, (c) proceso de reposo y decantación.....	47
Fotografía 17 Proceso de separación de las fases sólida y líquida, (a) proceso de filtrado, (b) proceso de lavado.	47
Fotografía 18 Comparativo entre la solución de extracción y una dilución.	49
Fotografía 19 Pruebas para el proceso de separación de los metales por modificación del pH, (a) prueba de diferentes reactivos, (b) monitoreo cambio del pH, (c) aparición del primer precipitado pH5, (d) proceso de separación del precipitado a pH5.....	50
Fotografía 20 Residuos secos separados en las pruebas modificado el pH, (a) pH 5, (b) pH 10.....	51
Fotografía 21 Formación y decantación del precipitado a pH 10.....	52
Fotografía 22 Cuantificación de los metales precipitados a los diferentes pH's (a) Precipitados sólidos, (b) muestras digeradas en medio acido.	53

Fotografía 23 Residuos líquidos colectados durante el desarrollo de todo el proceso de la hidrometalurgia.....	53
Fotografía 24 Proceso de destilación de los residuos líquidos colectados, (a) montaje de destilación, (b) sales separadas.	54
Fotografía 26 Proceso propuesto para dar uso a los metales precipitados, (a) coloración de los esmaltes cerámicos, (b) aplicación del esmalte, (c) muestra con aplicación, (d) cocción de la muestra.....	56
Fotografía 27 Proceso alterno realizado para evaluar el proceso de pirometalurgia, (a) fundición del metal, (b) agitación y homogenización del lodo en el metal líquido.....	58
Fotografía 28 (a) Probetas de lodo calcinado, prensado y seco, (b) metal vertido en molde de arena.	58
Fotografía 29 Comportamiento típico superficie de fractura observada al estereoscopio probeta a 1120°C 1% (7X).	74
Fotografía 30 Comportamiento típico superficie de fractura observado al estereoscopio probeta a 1190°C 10% (7X).....	75
Fotografía 31 Superficie de fractura probetas con el 10% de lodo, cocidas a: (a) 1120°C (b) 1190°C 800X.....	75
Fotografía 32 Comportamiento típico trayectoria de grieta en superficie de fractura, probeta 1190°C 5% 200X.....	76
Fotografía 33 Presencia de lodo retenido en la fase vítrea que se formó en las diferentes muestras, probeta 1190°C 10% 90X.	77
Fotografía 34 Comparativo esmalte con y sin residuo hidrometalurgia.....	87
Fotografía 35 Huecos y rechupes en muestras fundidas.	89

Lista de cuadros

Cuadro 2.1 ANOVA resistencia mecánica (Kg/cm ²).....	30
Cuadro 2.2 ANOVA contracción (%).	31
Cuadro 2.3 ANOVA perdidas por calcinación (%).	31
Cuadro 2.4 Factores y niveles del diseño experimental para la prueba de estabilización / solidificación.	31
Cuadro 4.1 ANOVA perdidas por calcinación (%).	93
Cuadro 4.2 ANOVA contracción (%).	93
Cuadro 4.3 ANOVA absorción (%).	94
Cuadro 4.4 ANOVA fuerza de rotura (kg-f).....	95
Cuadro 4.5 ANOVA resistencia a la flexión (kg/cm ²).	95
Cuadro 4.6 ANOVA para el Ni.....	99
Cuadro 4.7 ANOVA para el Cu.	99
Cuadro 4.8 ANOVA para el Cr.	100
Cuadro 4.9 ANOVA para el Ni.....	103
Cuadro 4.10 ANOVA para el Cr.	104
Cuadro 4.11 ANOVA para el Cu.....	104
Cuadro 4.12 Datos y parámetros para calcular el porcentaje de retención de metales en la prueba de pirometalurgia.....	108

Lista de gráficos

Grafica 3.1 Patrón de difracción del lodo.	62
Grafica 3.2 Comportamiento de las pérdidas por calcinación.	67
Grafica 3.3 Comportamiento de la contracción.	68
Grafica 3.4 Comportamiento de la absorción.	69
Grafica 3.5 Comportamiento de la fuerza de rotura.	70
Grafica 3.6 Comportamiento de la resistencia a la flexión.	72
Grafica 3.7 Resultados pruebas TCLP.	73
Grafica 3.8 Resultados y comparativo de los difractogramas de las probetas cocidas a 1120°C.	78
Grafica 3.9 Resultados y comparativo de los difractogramas de las probetas cocidas a 1190°C.	78
Grafica 3.10 Comparativo de los metales recuperados del lodo.	80
Grafica 3.11 Patrones de difracción de los residuos blancos que quedaron de la extracción con H ₂ SO ₄	81
Grafica 3.12 Comparativo de metales obtenidos a pH5, pH10 y total frente al esperado por granulometría.	83
Grafica 3.13 Patrones de difracción de los sólidos que quedaron de la destilación de los residuos líquidos.	85

Introducción

A través de los tiempos en su creciente desarrollo los seres humanos han ideado productos y servicios que se destinan para satisfacer sus necesidades. Hablando específicamente de los productos, estos están ligados a algún tipo de proceso para su elaboración. Dentro de los muchos procesos ideados están los de recubrimiento de superficies por medios electrolíticos, los cuales en la mayoría de los casos tienen como finalidad la protección de la superficie contra agentes externos que lo pueden deteriorar, como podría ser el caso de la corrosión; en otros casos la finalidad es embellecer las superficies del producto proporcionándoles acabados brillantes y de apariencia atractiva.

Estos son solo dos ejemplos de las muchas ventajas que puede hacer interesante y útil el recubrimiento de la superficie de los productos por procesos electrolíticos. Pero, como muchas veces en la vida, siempre hay un pero; de este tipo de procesos se generan una serie de residuos o desechos que son muy desfavorables para el medio ambiente. Ambientalmente hablando el proceso se caracteriza por el consumo de altos volúmenes de agua y de materias primas como ácidos, bases y sales de metales pesados. Durante todo el proceso se generan residuos líquidos, los cuales deben ser colectados y tratados para depurar las aguas; formalmente estas aguas no “deben” ser vertidas al alcantarillado. Del tratamiento de las aguas se genera un residuo sólido (lodo) en el cual quedan retenidos los metales pesados (como el Cr, Ni, Cu), lo cual hace que este sólido sea catalogado como un residuo peligroso según la normatividad ambiental colombiana (anexo II, lista A del decreto 4741 de 2005 [1]).

Debido al contenido de metales pesados se hace difícil su manejo, por lo tanto, en el mejor de los casos estos son confinados en celdas de seguridad construidas en concreto, las cuales pueden estar ubicadas dentro de la misma empresa (en la cual deben permanecer por un corto periodo), instalaciones de terceros dedicados a recibir este tipo de materiales o de rellenos sanitarios. En el peor de los casos los lodos son acumulados en algún rincón de la empresa sin tener en cuenta los más mínimos cuidados para evitar que sean foco de contaminación por ejemplo de suelos o fuentes hídricas. En fin, sea cual sea el lugar o la disposición que se haga de los lodos no se sabe a ciencia cierta qué hacer con ellos; lo único

que si es cierto es que poco a poco la acumulación de lodos se hace más grande, convirtiéndose así en un pasivo ambiental tanto para las empresas como para la sociedad. Además se debe decir que el costo actual en que incurren los empresarios para el manejo de dichos lodos, ya sea porque los tienen en sus propias empresas o porque los entregan a terceros o rellenos sanitarios es alto. Se puede citar el ejemplo de una empresa del sector galvanico que para el año 2011 disponía los lodos en una celda de seguridad en el relleno sanitario de Mondoñedo cuyo alquiler costaba \$17.000.000,00 por mes, además de pagar más de \$2.000.000,00 mensuales por el transporte de los lodos hasta el relleno sanitario¹.

La manipulación, el confinamiento o aprovechamiento de residuos peligrosos constituyen en la actualidad un objetivo prioritario a nivel mundial dado sus implicaciones medio ambientales, sanitarias, económicas, industriales y comerciales. Un informe elaborado en 2006, por el Ministerio del Medio Ambiente y la Red de Soluciones Empresariales Fundes, indican que:

“En Colombia hay aproximadamente 2.500 talleres dedicados a procesos galvanicos, de los cuales la gran mayoría se encuentran concentrados en Bogotá (alrededor de 325 industrias de carácter formal y por lo menos 400 informales). La industria incluye un gran número de empresas que prestan servicios de recubrimientos de cromado y Cincado, con excepción de algunas pocas que manufacturan totalmente sus piezas, ya sean integradas a los procesos productivos metalmeccánicos o en plantas exclusivas para esto [2]”.

Los anteriores datos muestran un preocupante panorama, debido a que muchas de estas empresas algunas formales y la totalidad de las informales no cuentan con sistemas de tratamiento para sus residuos líquidos, siendo arrojados directamente a los sistemas de alcantarillados, cuerpos de agua o suelos, causando graves problemas ambientales.

Por todo lo anterior la investigación fue encaminada a comparar la efectividad de los métodos de estabilización solidificación (E/S), hidrometalurgia y pirometalurgia en el tratamiento de los lodos de procesos de cromado teniendo en cuenta aspectos tales como el uso que se les pueda dar y la reducción en la toxicidad de dichos lodos. El trabajo experimental inició con la consecución y caracterización fisicoquímica de las materias primas (lodo, arcilla y metal base). La prueba de

¹ Datos suministrados por el Ingeniero Andrés Mejía Jaramillo, Jefe del Departamento de Gestión Ambiental de la empresa, en entrevista realizada en el mes de abril de 2011.

hidrometalurgia se llevó a cabo mezclando el lodo con ácido sulfúrico, colocando la mezcla en agitación y dejándola por 24 horas, transcurrido este tiempo se analizan los contenidos de Cu, Ni y Cr que fueron extraídos del lodo. A los extractos se les modificó el pH para separar los metales de interés mencionados anteriormente. La prueba de Pirometalurgia se realizó tomando un metal ferroso y fundiéndolo en el crisol del horno de inducción, sobre el metal fundido se coloca el lodo seco, se permitió que la agitación del baño incorporara el lodo al metal líquido. Se tomaron muestras del metal sin lodo y con lodo para su caracterización, finalmente el metal fundido se colocó en una lingotera donde se dejó enfriar y solidificar. La prueba de estabilización solidificación se llevó a cabo mezclando al 0%, 1%, 5% y 10% del lodo con arcilla para la elaboración de cerámica tradicional, la mezcla se homogenizó, luego se procedió a humectar la mezcla, prosiguió la elaboración de probetas utilizando una prensa hidráulica, las probetas son secadas, luego de secas las probetas son cocidas en un horno de rodillos piloto a un ciclo de 30 minutos y temperatura de cocción a 1120°C y 1190°C. Las probetas fueron caracterizadas mecánica y técnicamente, además de realizarles la prueba de lixiviación o TCLP según procedimiento EPA 1311, con lo cual se buscó determinar un medio ácido que es capaz de extraer de las probetas y específicamente de los metales Cu, Ni y Cr.

En el capítulo uno se desarrolla el marco teórico, donde se hace una breve descripción del proceso de cromado, la procedencia del lodo, los procesos evaluados y las técnicas de caracterización usadas. En el capítulo dos se presenta todo el desarrollo experimental, pruebas pilotos y pasos realizados en la evaluación de los tres diferentes procesos. En el capítulo tres se presentan los resultados obtenidos de las diferentes pruebas y características técnicas evaluadas. En el capítulo cuatro se hace el análisis de los resultados obtenidos en el capítulo dos y presentados en el capítulo tres. Finalmente en el capítulo cinco se dan las conclusiones y recomendaciones.

1. Marco teórico

En el presente capítulo se describe la base bibliográfica que fue consultada con el fin de poder desarrollar la actual investigación. La sección inicia haciendo una descripción de la industria galvanica; cómo el proceso de cromado genera los residuos líquidos, el tratamiento que se les realiza para depurar dichas aguas y la generación del lodo. Posteriormente se describen los tres procesos que se evaluaron en este trabajo y las investigaciones que a nivel mundial se han realizado, con el fin de dar solución a la problemática ambiental de los lodos y que han hecho uso de estos procesos. Finalmente se hace una breve descripción de las técnicas de caracterización usadas en la investigación.

1.1 Generalidades de la industria galvanica

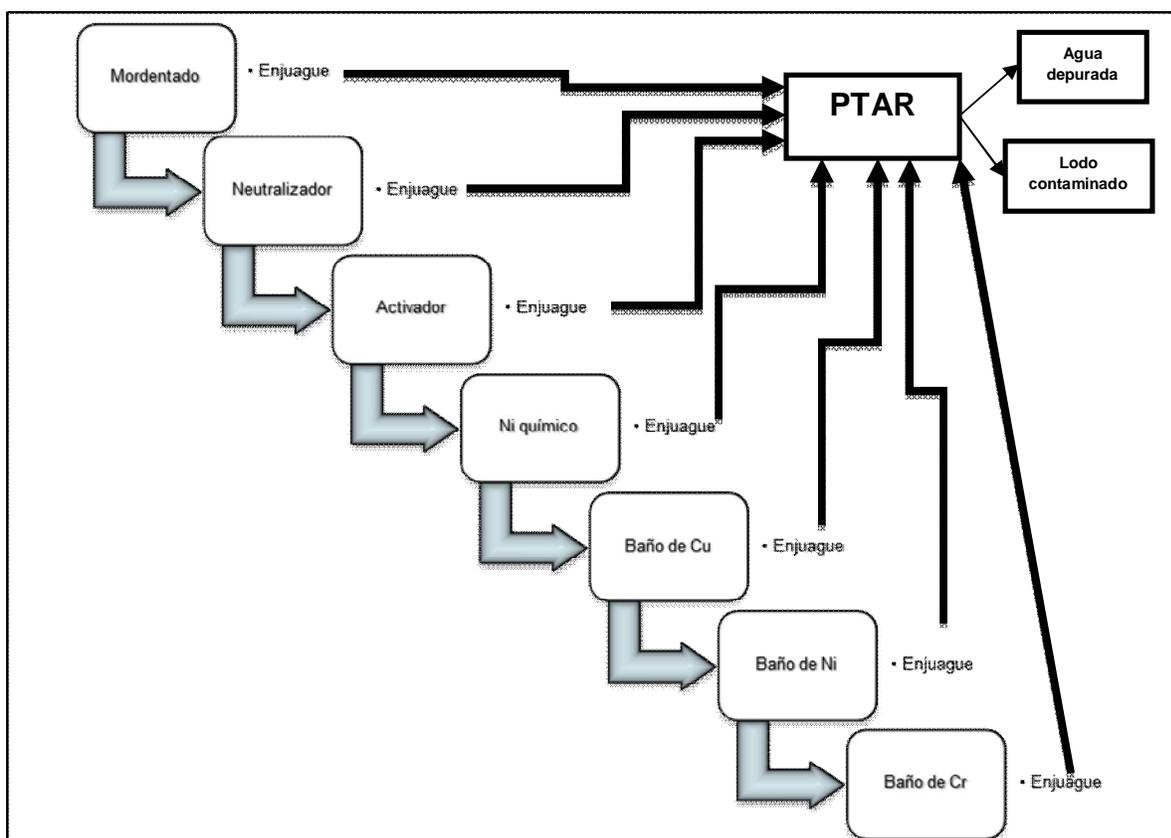
La galvanotecnica es una técnica que consiste en la electrodeposición de un recubrimiento metálico que se adhiere a la superficie que puede ser o no metálica. El objetivo de este recubrimiento es mejorar el aspecto de la pieza, para protegerla de la corrosión y/o mejorar sus propiedades mecánicas. La galvanotecnica se divide en dos sectores según la naturaleza del material que se recubre: Galvanoplastia, reproducción de objetos mediante depósitos sobre superficies metálicas o no metálicas, y galvanostegia, recubrimiento de metales [3]. Los metales de uso más corriente para recubrimientos son plata, níquel, cromo y cobre para fines decorativos, siendo el cromado el revestimiento más extendido debido a su duración, así como a su resistencia a la abrasión y al empañado. La deposición de la película metálica se basa en los principios de una celda voltaica, en la que dos piezas llamadas electrodos reciben una cantidad determinada de corriente. La pieza a recubrir se utiliza como cátodo y se sumerge en un baño electrolítico que contiene iones metálicos que se depositan en la superficie. El ánodo está hecho del mismo metal a depositar o es un electrodo inerte [4].

1.2 Proceso de cromado

El proceso de cromado en cada una de sus etapas se caracteriza por el uso en solución de materias primas inorgánicas como ácidos, compuestos de sales de

metales pesados de Cr, Ni o Cu; además de algunas orgánicas. Al mismo tiempo se consumen altos volúmenes de agua, la cual se convierte junto con la energía en la materia prima de más alto consumo. El proceso se compone de una serie de cubas o baños que contienen en su interior las diferentes soluciones con las que se realiza el proceso. Posterior a cada baño se encuentra una cuba llamada enjuague en la cual se realiza la limpieza o lavado de las muestras, cuyo objetivo es retirar el exceso de solución que queda del baño del que salió y para evitar la contaminación del baño siguiente. En el caso específico del recubrimiento por cromado de piezas plásticas en la figura 1.1 se muestra un esquema general del proceso.

Figura 1.1 Esquema del proceso de cromado de piezas plásticas.



La figura 1.1 además de esquematizar de una forma general el proceso de cromado, muestra que las aguas residuales producidas cargadas con altos contenidos de metales pesados disueltos en ella son canalizadas y dirigidas hacia una la planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR), donde dichas aguas recibirán el tratamiento adecuado para depurarla de los contaminantes y posteriormente ser vertida al sistema de alcantarillado o reincorporada nuevamente al proceso.

1.3 Tratamiento de aguas residuales industriales

En la actualidad existen diversos métodos para el tratamiento de las aguas residuales industriales, algunos más costosos que otros, al igual que difieren en su eficiencia de tratamiento [5]. En lo que respecta a las industrias galvánicas por razones de costo, facilidad y contenido de metales pesados, la mayoría cuenta con sistemas de tratamiento de aguas residuales cuyo objetivo es removerlos por precipitación química al formar los correspondientes hidróxidos, que son posteriormente separados por filtración. Entre los metales pesados a los que es factible su aplicación se encuentran, arsénico, cadmio, cromo, cobre, plomo, mercurio, níquel y zinc. Este proceso ocurre, generalmente, en tres etapas:

- ❖ Ajuste del pH, para provocar un desplazamiento del equilibrio químico que no favorezca la solubilidad. El pH óptimo para la precipitación de los distintos metales pesados es variable en una banda comprendida entre 9.5 y 12, pudiéndose obtener buenos rendimientos de eliminación de estos contaminantes con concentraciones inferiores a 1mg/L.
- ❖ Adición de un agente precipitante, siendo los más utilizados los hidróxidos, los carbonatos y los sulfuros.
- ❖ Floculación, mediante la cual los elementos precipitados se unen formando floculos o precipitados voluminosos que favorecen su decantación. Pueden utilizarse para ello, sales de hierro o aluminio [6].

Para hacer un poco más de énfasis en los agentes precipitantes, algunos de los reactivos comúnmente usados son la cal o hidróxido de calcio y el carbonato de calcio; los cuales se usan principalmente por su bajo costo, sin tener en cuenta que presentan inconvenientes por su baja solubilidad en agua, su lenta velocidad de reacción y la formación de precipitados, que en el caso de aguas cargadas con ácido sulfúrico forman sulfato de calcio insoluble. Los inconvenientes mencionados anteriormente generan que al final del proceso de depuración la cantidad de lodo o residuo sólido sea mucho mayor.

1.4 Tratamiento de lodos galvánicos

Los sólidos producidos en la etapa de sedimentación y filtración se retiran periódicamente para ser sometidos a una etapa de deshidratación con el fin de eliminar el exceso de agua y dejar los sólidos. Ahora dichos sólidos contienen materiales amorfos, los hidróxidos, carbonatos y sulfatos de los metales precipitados [7], los cuales, debido a su alta carga de metales pesados deben ser tratados como residuos peligrosos según la normatividad (decreto 4741 de 2005

del MADS). Después de estar secos o con una humedad relativamente baja los lodos son depositados en lugares especiales que se convierten en su sitio de disposición final. En la actualidad no se sabe qué hacer con estos lodos, a la fecha los estudios adelantados han mostrado resultados que son prometedores pero no dan una solución definitiva, ya sea porque no cumplen con el objetivo de neutralizar la toxicidad del lodo o porque económica y técnicamente no son viables. A continuación y teniendo en cuenta los procesos propuestos para evaluar en este trabajo, se presentan algunos ejemplos de los estudios que se han realizados con el fin de encontrarle solución al problema.

1.4.1 Hidrometalurgia

La hidrometalurgia es el proceso por el cual se hace la extracción en un ambiente acuoso, de los metales desde los minerales y/o materiales en los que están contenidos. El proceso en si involucra básicamente tres etapas (ver figura 1.2).

La lixiviación corresponde a la disolución selectiva de los metales de interés contenidos en los minerales, hacia el medio acuoso, el cual está compuesto por los reactivos modificadores adecuados y claro, el agente lixivante encargado de realizar la disolución por reacciones de óxido / reducción [8]. Los reactivos químicos empleados (agentes lixiviantes) deben reunir muchas propiedades para poder usarse, por ejemplo: no deben ser muy caros, deben ser fácilmente recuperables y deben ser bastante selectivos para disolver determinados compuestos.

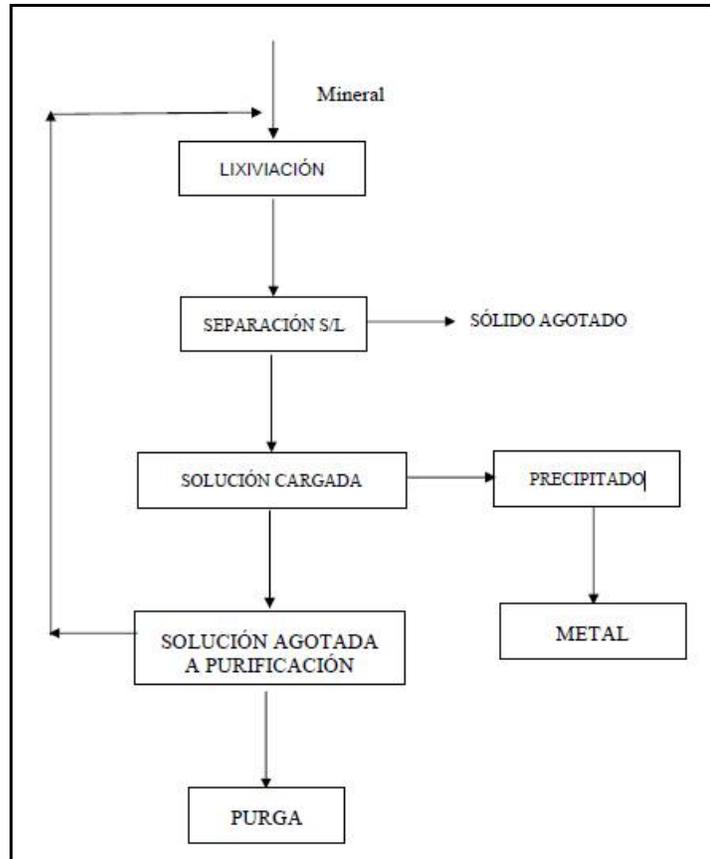
La separación sólido/líquido corresponde a la etapa en el que el sólido agotado es separado por el medio adecuado, bien sea por decantación, sedimentación y/o filtración, de la solución enriquecida con los metales disueltos. Dicho sólido agotado es enviado para el posterior tratamiento y desecho, teniendo cuidado de neutralizar la acción de los reactivos que puedan afectar el medio ambiente.

La solución enriquecida con los metales disueltos, transita a la etapa de recuperación selectiva o precipitación de donde pasa a otros procesos metalúrgicos (por ejemplo: pirometalúrgicos o electrometalúrgicos), en donde se recupera el metal como un producto sólido.

La solución que sirvió como vehículo para transportar los metales en disolución, luego de la recuperación o precipitación de los mismos, es enviada para su regeneración en la etapa de lixiviación o bien, es desechada como purga del sistema y debidamente tratada antes de su disposición en el medio ambiente.

Habiendo presentado una definición de hidrometalurgia, ahora se muestran algunos ejemplos de los estudios realizados usando dicho proceso.

Figura 1.2 Secuencia de etapas físico-químicas de la hidrometalurgia. [9]



J.E. Silva, A.P. Paiva, D. Soares, A. Labrincha, F. Castro [10]. Ejecutaron un estudio utilizando el proceso de Hidrometalurgia, empleando como reactivo de disolución del lodo galvánico, solución de H_2SO_4 100g/L y una relación líquido a sólido 5:1. Como reactivos de extracción de los metales de interés (Ni, Zn, Cu) utilizaron los siguientes ácidos orgánicos de concentración 1M; *ácido di-(2-etilhexil)-fosfórico (D2EHPA)* y *bis-(2,4,4 ácido trimetilpentil)-fosfínico (Cyanex 272)*, diluidos en queroseno. Las pruebas fueron realizadas a 25°C de temperatura, mezcla de volúmenes iguales de disolución acuosa y ácido orgánico extractante, agitación a velocidad de 800rpm por un periodo de 60 minutos, los contenidos de los metales se determinaron por absorción atómica tanto en la fase acuosa como en la orgánica. Teniendo en cuenta estudios anteriores ellos modificaron el pH de la solución con el fin de obtener el más adecuado para la extracción, que para las pruebas fue pH 3.5. Como resultados lograron determinar que para una buena recuperación de metales como Zn y Ni era necesario recuperar primero el Cr por

precipitación y el Cu por cementación. Determinaron que el (*D2EHPA*) favorece una mejor extracción del zinc que el (*Cyanex 272*), además que el método depende mucho de variables tales como el pH, el tiempo de contacto y la concentración del extractante, así como el efecto de la concentración del ácido sulfúrico en la extracción.

J.E. Silva, D. Soares, A.P. Paiva, J.A. Labrincha, F. Castro [11]. Adelantaron un estudio de lixiviación de lodos procedentes de tratamiento físico-químico de aguas residuales generadas por una planta de recubrimiento de níquel y cromo; utilizando como medios de lixiviación ácido sulfúrico y amoniaco. Lo anterior con el fin de determinar cuál de estos dos medios es el mejor para tratar dichos lodos. El comportamiento en disolución de algunos metales (Ni, Zn, Cu y Cr), fue estudiado con el fin de asegurar las mejores condiciones de recuperación de dichos metales. Como resultado encontraron que los porcentajes de recuperación en el medio de ácido sulfúrico fue 88.6% de Cu, 98,0% de Ni y Zn 99,2% bajo las siguientes condiciones: solución de ácido sulfúrico 100g/L, relación líquido a sólido 5:1, tamaño de partícula menor a 1mm, tiempo de contacto 24horas, una velocidad de agitación de 700 rpm, todo a temperatura ambiente, presión atmosférica y en un vaso de precipitados de 2000mL. Por otro lado el medio amoniacal permitió la extracción de Cu y Ni sin contaminación de Cr, pero las tasas de recuperación fueron sólo alrededor de 70% de Cu y 50% para Ni, mucho más bajos que los obtenidos para la lixiviación con ácido sulfúrico.

K. Świerk, A. Bielicka, I. Bojanowska, Z. Maćkiewicz [12]. Estos autores en su investigación tomaron un lodo proveniente de una planta de electroplateado, el cual fue sometido a diferentes soluciones de lixiviación, tales como ácido nítrico 0,02M, 1M y 8M, Hidróxido de sodio 0.1M y 1M. Lo anterior con el fin de determinar cuál de estos es el mejor medio para la extracción de los metales de interés (Cu, Ni y Cr). Las condiciones de trabajo fueron las siguientes: lodo seco al aire libre y calcinado a 550°C, tamaño de partícula entre 0.1 y 0.5mm, relación líquido sólido 50:1 (12.5mL de solución – 0.25g de lodo), el contenido de metales fue determinado por absorción atómica a diferentes tiempos 1 hora, 24 horas, 1 semana, 1 mes, 6 meses y 12 meses. Los resultados obtenidos mostraron que el porcentaje de metales de interés recuperados vario entre 0.07% y 99%. Que las soluciones de extracción ácido nítrico 1M y 8M fueron con las que se obtuvieron los mejores resultados. Y finalmente la forma del lodo, seco o calcinado, tiene gran influencia en los resultados obtenidos.

A. Bielicka, I. Bojanowska, A. Wiśniewski [13]. Estos autores estudiaron la extracción secuencial de cromo de un lodo de aguas residuales galvánicas. Un

esquema de fraccionamiento secuencial de cinco pasos se utilizó para la partición de cromo en: intercambiable, fracciones residuales, soluble en ácido, reducibles y retenido en la materia orgánica. Las condiciones de trabajo fueron 0.2g de lodo seco al aire libre, tamaño de partícula entre 0.1mm y 0.5mm, el tiempo, la temperatura y los reactivos extractantes variaron dependiendo de la fracción de cromo a determinar. Los resultados de las investigaciones indicaron que el 59,5% de cromo se produjo en la fracción residual, que está inmovilizado permanentemente, mientras que el 40,5% de cromo en los lodos de aguas residuales galvánica puede ser liberado a los ecosistemas naturales bajo condiciones cambiantes.

Miškufova A., Havlik T., Laubertova M., Ukašík M [14]. Estos autores realizaron un estudio con un lodo galvánico complejo que contiene metales tales como Cu, Zn, Cr, Cd, Ni, Fe, Si, Ca y otros elementos. El principal objetivo fue verificar el comportamiento a la lixiviación de los metales Cu, Zn y Cr, usando una solución de ácido sulfúrico en un rango de concentraciones de 0.01M a 1M de H₂SO₄. Como resultados alcanzaron que se puede obtener una extracción máxima de Cu y Zn de 90% y 85% respectivamente, después de 5 minutos de contacto con ácido sulfúrico 0.25M y una relación sólido/líquido 1:40. La extracción del Cr no excedió valores del 25% sin importar las condiciones de lixiviación. El estudio también mostro que la extracción del Cu y otros metales decrece cuando se incrementa la relación sólido/líquido. La más alta extracción de Cu fue del 95% usando ácido sulfúrico 0.5M. La segunda parte del estudio se centró en la recuperación del Cu disuelto en la solución de lixiviación por el proceso de cementación. Este proceso mostro que a ciertas condiciones dadas es posible obtener la separación selectiva del Cu de soluciones de lixiviación complejas polimetálicas. Con el producto donde se obtuvo la mayor cantidad de Cu lixiviado, el proceso de cementación mostro una eficiencia del 84% a temperatura de 20°C después de 24 horas sin agitación.

Jitka Jandová, Tat'ána Stefanová, Romana Niemczyková [15]. Estos autores llevaron a cabo un estudio para desarrollar un método simple de procesamiento del cobre contenido en residuos de lodos galvánicos. El proceso se realizó a temperatura ambiente con una muestra relación liquido/sólido 10:1, lixiviando el Cu con ácido sulfúrico 0.5M, tiempo de contacto de 4 horas, precipitando el Cu como hidróxido, calcinando el precipitado por 2 horas a temperaturas de 800°C y 900°C y redisolviendo el material calcinado en ácido sulfúrico 1M a 60°C. Durante el paso de la calcinación las impurezas contenidas en el lodo tales como Fe, Cr, Al, Zn, Ni y parcialmente silicio son transformados ligeramente en óxidos, los cuales son separados en el siguiente paso de lixiviación. Por último, los

concentrados de cobre se separan de esta solución por precipitación como hidróxido a pH 6,0. Bajo estas condiciones la mayor parte del calcio y magnesio, silicio, níquel y zinc, que no fueron retenidos en el residuo de lixiviación, permanecen en la solución, se obtuvo una recuperación máxima de cobre del 84%. Las sales de cobre resultantes son reutilizables en la industria metalúrgica.

De la anterior revisión bibliográfica correspondiente al proceso de la hidrometalurgia, se tomó la decisión de evaluar la incidencia del tamaño de partícula del lodo (<0,125 mm, entre 125 y 0,500 mm y entre 0,500 y 2 mm), en la extracción de los metales Cu, Cr y Ni con H_2SO_4 1:1; y su posterior separación mediante precipitación fraccionada, modificando el pH de la solución probando diferentes sustancias químicas como Na_2CO_3 al 10%, NaOH 30 g/100 mL, $CaCO_3$ y $Ca(OH)_2$.

1.4.2 Pirometalurgia

La pirometalurgia es la rama de la metalurgia extractiva consistente en la obtención y refinación de los metales utilizando calor [16], como por ejemplo: la calcinación, la tostación, la reducción, la fusión, la volatilización etc.

La calcinación es el proceso donde se eliminan compuestos como agua, CO_2 y otros gases. Se caracteriza por presentar procesos endotérmicos que rompen enlaces y destruyen la estructura cristalina. Bajo este proceso se puede tratar algunos minerales como por ejemplo: $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, $FeCO_3$, $CaCO_3$, $Al(OH)_3$, malaquita ($Cu_2CO_3(OH)_2$), azurita ($Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$), Cinc (Zn) entre otros.

La tostación es el proceso típico para el tratamiento térmico de minerales de sulfuros en la presencia de gas oxígeno. Es un proceso para pasar de sulfuro metálico a óxido de sulfato o cloruro, no por descomposición, sino por reacción con la atmósfera del horno y sin fundir. Por este proceso se tratan minerales como por ejemplo: calcocita-covelina, millerita, pectolita, petlandita, sulfuros de plomo y zinc, etc.

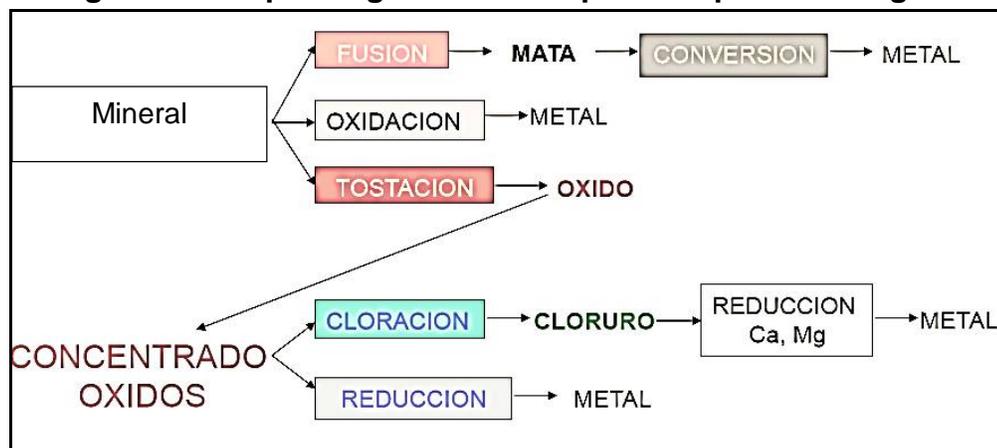
La reducción es un proceso muy sencillo donde los óxidos que se encuentran en la naturaleza, son tratados con agentes reductores como el C y el H, para obtener el metal sólido y otros subproductos, como pueden ser CO_2 y/o agua.

La fusión es el proceso de obtención de los metales a partir del mineral a altas temperaturas, mediante las reacciones de óxido / reducción que se dan entre el mineral y los aditivos que se le adicionan, en instalaciones apropiadas, por ejemplo el alto horno; como es el caso de la obtención del arrabio para acero.

Otra forma es obtener el metal a partir de su chatarra, cuyo ejemplo típico es la fabricación del acero (que es 100% reciclable) en horno eléctrico, el cual se basa en la fusión de las chatarras por medio de una corriente eléctrica, y al afino posterior del baño fundido.

En resumen, la pirometalurgia permite obtener metales a partir de sus minerales o de sus concentrados por medio del calor (ver figura 1.3). Se trata principalmente de extraer el metal del mineral, eliminar la ganga o material que carece de valor económico del mineral y purificar los metales. Históricamente, este procedimiento fue el primero en aparecer. Una gran cantidad de metales tales como el hierro, níquel, estaño, cobre, oro y plata son obtenidos desde el mineral o su concentrado por medio de la pirometalurgia. La pirometalurgia es utilizada en mayor proporción porque es un proceso mucho más rápido, su desventaja es ser altamente contaminante para el ambiente.

Figura 1.3 Esquema general de un proceso pirometalúrgico.



Fuente: http://aula.aguapedia.org/pluginfile.php/10906/mod_resource/content/1/Julian.Q.I.14-15-1.pdf

Habiendo presentado una definición de pirometalurgia, ahora se muestra algunos ejemplos de los estudios realizados usando este proceso.

Gustavo Rossini, Andrea Moura Bernardes [17]. Los autores realizaron un estudio a nivel laboratorio para la recuperación de metales valiosos de lodos galvánicos mediante la técnica de tostación con sulfatos. Los metales de interés fueron Cu, Zn y Ni, el agente usado para la sulfatación fue Pirita. La principal característica de la investigación fue el uso de dos clases de residuos catalogados como peligrosos como lo son: la pirita proveniente de la extracción del carbón y el lodo galvánico procedente de la industria de recubrimientos. A los residuos se les caracterizó químicamente por fluorescencia de rayos X, distribución de tamaño de partícula y contenido de humedad. La caracterización química mostró lodos con

altas concentraciones de cobre, con más de 14%. Para el proceso de tostación el lodo fue mezclado con pirita y los parámetros a evaluar fueron: relación lodo galvánico/pirita, temperatura de calcinación y tiempo de tostado. Luego del calcinado el producto es lixiviado con agua durante 15 minutos a temperatura ambiente. Como resultados se encuentra que las condiciones con las cuales se dieron los mejores efectos, tanto de recuperación de metales como de la viabilidad económica de realizarlo fueron: relación de lodo galvánico / pirita (1:0,4), 90 min de tiempo de tostado y 550°C de temperatura de tostado. Estas condiciones permitieron una recuperación de 60% de zinc, 43% de níquel y 50% de cobre.

D.C.R. Espinosa, J.A.S. Tenorio [18]. Estos autores realizaron un trabajo con el fin de determinar cuál era el comportamiento térmico de lodos galvánicos; cuyo contenido en metales pesados era solo de cromo. Un análisis simultáneo de TGA/TG acoplado con espectroscopia de masas, fue desarrollado para caracterizar el comportamiento térmico del lodo. Las muestras de lodos fueron calcinadas en un horno especial cuyos residuos fueron analizados por DRX. Los gases generados son recolectados y analizados por EDS acoplado a un microscopio de barrido electrónico. Como resultados se encontró que la escoria formada después de la calcinación de los lodos galvánicos, se compone principalmente de una mezcla de fosfato de calcio y Fluoruros, y en menores concentraciones metales pesados. Además presentó una pérdida total de peso del 34%; la mayor parte de esta pérdida de peso corresponde a CO₂, H₂O y SO₂. El H₂O es liberado en el rango de temperaturas comprendidas entre 500°C y 1250°C. El CO₂ en el intervalo de 500°C y 750°C y el SO₂ cerca de 1000°C. No se observa evaporación del cromo, cerca del 99.6% del cromo permanece incorporado en la escoria.

R.N. Szente, O.W. Bender, R.A. Schroeter, and M.G. Garcia [19]. Estos autores realizaron un estudio usando un sistema de plasma que permite la recuperación de algunos de los metales contenidos en el lodo galvánico, mientras que la escoria generada como subproductos es totalmente inerte. El tratamiento realizado en un lodo rico en Zinc (20% zinc), mostraron que en el proceso se puede recuperar, mientras se generan una escoria ferrosa que contiene los metales pesados y una escoria de tipo cerámico (originada por la presencia de Si y Ca en el lodo). Las dos escorias obtenidas son totalmente inertes, las cuales pueden ser reutilizadas en algunos otros procesos o descartada sin riesgo para el medio ambiente.

Andre M. Bemardes, Isrun Bohlinger, and Wolfgang Wuth [20]. Los autores adelantaron un estudio a nivel laboratorio, donde analizaron 11 lodos galvánicos, haciendo uso de procesos pirometalurgicos empleando diferentes hornos como: rotativo, arco eléctrico, de plasma y Flash. El horno Flash se usa para obtener aleaciones con metales como Cu, Ni y Fe. El horno de arco eléctrico se usa para fundir ferroaleaciones que contiene metales como Cr, Mn y Si. El procedimiento realizado fue: secado de lodo, tostación en horno rotativo a 550°C, fusión en horno flash o de arco eléctrico. El horno flash vacío fue precalentado con un quemador a gas a 1400°C, luego se le adicionó la carga compuesta de una mezcla de polvo de lodo y carbón, finalmente se hizo la fusión. En el horno de arco se adicionó alúmina, sílice y oxido de calcio a fin de obtener una escoria fundida. Este horno fue precalentado a 1400°C entonces el crisol vacío fue colocado dentro del horno, luego se pusieron los electrodos, las muestras fueron lentamente adicionadas y fundidas. Como resultado en el horno flash se obtuvo una aleación de Cu-Ni, pero con contenidos de Cr superiores a los permitidos por los estándares. En el horno de arco eléctrico se obtuvo una aleación ferrosa, pero su contenido de Cu estaba fuera de los límites permitidos por los productos comerciales. Por lo tanto, no pueden ser usados sin un procesamiento adicional. Finalmente los metales contenidos en el lodo se repartieron entre la escoria y la aleación fundida.

De la anterior revisión bibliográfica correspondiente al proceso de pirometalurgia, se tomó la decisión de realizar el trabajo usando un horno de inducción, lodo seco de granulometría entre $125 \leq 500 \mu\text{m}$, el cual se adicionara directamente al metal fundido.

1.4.3 Estabilización solidificación

La Estabilización Solidificación (E/S) ha sido identificada como un proceso de tratamiento de residuos que ofrece gran reducción y mínima movilidad de los contaminantes al medio. La E/S consiste en un proceso físico-químico donde se mezcla el residuo junto con un agente aglomerante y aditivos (si es necesario) para dar como resultado una matriz sólida, quedando los contaminantes total o parcialmente confinados dentro de ésta. Estos procesos se han aplicado a una gran variedad de residuos, incluyendo residuos de acabado de metal, galvanoplastia, desechos de minas, lodos efluentes de tratamiento de agua residual, sedimentos y suelos ácidos o que contienen metales pesados, cenizas de incineración, suelos contaminados con residuos radioactivos, residuos que contienen mezclas de compuestos orgánicos e inorgánicos [21].

La E/S de residuos puede involucrar mecanismos físicos, químicos o combinación de los dos. La estabilización física (solidificación o encapsulación) cambia la forma física del residuo, pero no necesariamente causa ligamiento químico de los constituyentes del residuo. La estabilización química cambia el estado químico de sus constituyentes a especies menos solubles en agua. Aunque los mecanismos de inmovilización son citados por separado, bajo condiciones de tratamiento de E/S estos no trabajan independientemente.

Como se mencionó en el párrafo anterior los mecanismos físicos generan una barrera para obstaculizar o restringir el movimiento de los elementos contaminantes mediante un fenómeno de encapsulamiento, el cual puede ser descrito en dos niveles, microencapsulación y macroencapsulación.

- **Macroencapsulación:** Es el mecanismo por el cual los constituyentes del residuo peligroso quedan atrapados físicamente en una matriz estructural de mayor tamaño, es decir, los constituyentes peligrosos del residuo se retienen en los poros discontinuos del material estabilizado. Si se produce la degradación física (descomposición) de la matriz formada, incluso en partículas de gran tamaño, los compuestos atrapados quedan libres nuevamente, migrando fácilmente. Por tanto, los contaminantes estabilizados únicamente por macroencapsulación pueden aparecer en el medio ambiente si no se conserva la integridad de la matriz.
- **Microencapsulación:** Los constituyentes del residuo peligroso quedan atrapados en el interior de la estructura cristalina de la matriz solidificada a nivel microscópico. Como resultado, incluso si los materiales estabilizados se degradan a partículas de tamaño relativamente pequeño, la mayor parte del residuo peligroso permanece atrapado. Sin embargo, como sucede con la macroencapsulación, al no estar el residuo alterado o ligado químicamente, la velocidad de liberación del contaminante de la masa estabilizada puede aumentar al disminuir el tamaño de partícula y quedar expuesta una superficie mayor [22].

Habiendo presentado una definición del proceso de estabilización solidificación y sus mecanismos, ahora se muestra los ejemplos de los estudios.

J.M. Magalhães, J.E. Silva, F.P. Castro, J.A. Labrincha [23]. Estos autores ejecutaron un estudio realizando la incorporación de lodo galvánico, en arcilla para la elaboración de productos cerámicos. Lo anterior con el fin de determinar los efectos de varios parámetros de procesamiento, tales como el tiempo de mezclado, la temperatura de calcinación y duración, la cantidad relativa de los

lodos, y el aspecto físico de la muestra (polvo o granulado) en lo concerniente a la fijación de los elementos de interés (SiO_2 , SO_4 , Zn, Ni, Ca, Cu, Cr) mediante la lixiviación en diferentes medios acuoso, ácido acético y citrato de sodio, sin seguir algún método normalizado de análisis. Se hizo uso de herramientas estadísticas para definir la relevancia de cada variable experimental en el proceso de inertización de los lodos utilizados. Los resultados obtenidos mostraron que la cantidad relativa de los lodos en la mezcla, la temperatura de calcinación y el estado de aglomeración de la muestra fueron los parámetros más influyentes del proceso de inertización. Según los autores las muestras cumplieron a cabalidad todas las características técnicas del producto evaluadas.

J. M. F. Ferreira, H. M. Alves and A.M. Mendonça [24]. Los anteriores autores en su investigación tomaron unos lodos procedentes de las aguas residuales de procesos de galvanizado, el cual fue caracterizado fisicoquímicamente. Posteriormente fue incorporado a pastas cerámicas convencionales de la industria ladrillera por extrusión, estudiándose la influencia de las cantidades adicionadas sobre las propiedades de los materiales tanto en verde como en el producto final y durante las distintas etapas de fabricación (piezas de 10mm de diámetro por 15mm de longitud). Se evaluaron los riesgos medioambientales derivados de su incorporación al producto debido a los metales pesados, tales como Cr, Pb, Zn, Cu, Ni, etc, presentes en los lodos, mediante la realización de ensayos de lixiviación. Como resultados encontraron que puede incorporarse hasta un 15% en peso de dichos lodos, sin que se produzcan cambios significativos en las propiedades físicas de los materiales cerámicos obtenidos. Se debe mencionar que los autores calcinaron los lodos a 900°C por 2 horas y luego lo molieron en un molino de bolas durante 6 horas. Las temperaturas usadas fueron 950°C , 1000°C y 1050°C , usando una rata de calentamiento de $120^\circ\text{C}/\text{h}$ y se mantuvo por 2 horas. Los porcentajes de lodos usados fueron 5%, 10% y 15%.

J.M. Magalhães, J.E. Silva, F.P. Castro, J.A. Labrincha [25]. Estos autores realizaron un estudio para determinar el papel que tienen el tiempo de mezcla entre el residuo y el material cerámico y el proceso de calcinación, en el nivel de fijación de los metales de interés como (Al, Zn, Ni, Fe, Ca, Cu, Cr) después de la lixiviación secuencial en diferentes medios (acuoso, acetato y citrato). Una fuerte y larga mezcla entre el residuo y la arcilla promueve la desaglomeración de los grumos más gruesos, lo cual incrementara la reactividad de los granos restantes hacia el material cerámico durante la calcinación. Como consecuencia, se mejora la inertización en las muestras calcinadas. Con las muestras no calcinadas la lixiviación aumenta debido a la dispersión y disponibilidad de las especies

metálicas. Las condiciones de trabajo fueron: relación lodo arcilla 1:1 en peso, la mezcla se efectuó durante 72 horas, luego se secó a 110°C por una noche, la lixiviación se realizó en una muestra seca y otra fue calcinada a 1000°C durante 30 horas y luego se le realizó el proceso de lixiviación en los tres medios nombrados. Estos autores no evidencian la realización de algún proceso de formado o conformado de la arcilla, como por ejemplo extrusión o prensado.

Milica Arsenovic, Zagorka Radojevic, Slavka Stankovic [26]. Estos autores realizaron un estudio a nivel laboratorio tomando una arcilla para la producción de ladrillos de construcción, mezclándolo con 2 diferentes lodos procedentes de plantas de tratamiento de aguas residuales de proceso galvánico. Se preparan mezclas al 3% y 6% de cada uno de los lodos con arcilla. Se fabrican baldosas (120 x 50 x 14mm), bloques huecos (55.3 x 36 x 36mm, cavidades alrededor del 50%) y cubos (30 x 30 x 30mm) todos por extrusión a nivel laboratorio. Se secaron a 105°C hasta peso constante, luego se calcinaron a 870°C, 920°C, 970°C y 1020°C, con una rata de calentamiento de 1.4°C/min hasta 610°C, y posteriormente 2.5°C/min hasta alcanzar la temperatura propuesta donde se mantiene por 2 horas. A los productos obtenidos se les realiza caracterización técnica y pruebas de lixiviación. Los resultados tanto de la caracterización técnica como de toxicidad fueron satisfactorios para las condiciones de trabajo. La presencia de sílice y alúmina en la arcilla actúa como un buen solvente para inmovilizar los metales contaminantes.

Elvira S. Karlovic, Bozo D. Dalmacija, Zagorka S. Tamas, Miljana DJ. Prica & Jonjaua G. Ranogajec [27]. Estos investigadores realizaron un estudio para determinar las posibilidades y limitaciones para la inmovilización de lodos galvánicos incorporándolos en materiales a base de arcilla, mediante un proceso de molienda en húmedo y extrusión de las dosificaciones, calcinación en mufla con rampa de 200°C/h y permanencia de 1 hora. En este estudio se tuvieron en cuenta variables como la temperatura de calcinación (800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C y 1200°C), la cantidad de lodo (1%, 5% y 10%) y el aspecto físico-químico del lodo, en la fijación de metales tales como (Zn, Ni, Fe, Mn, Pb, Cu, Cr). A los productos obtenidos se les realizó caracterización técnica y la eficiencia en la inmovilización por la lixiviación en agua. Como resultado determinaron que la eficiencia en la inmovilización de los metales depende de la composición de la arcilla y de la temperatura de calcinación. A todas las temperaturas que se realizaron las pruebas, se dio la estabilización de los iones metálicos como Cu, Ni, Fe, Pb, Mn y Zn, con la excepción del Cr. En lo concerniente a las propiedades técnicas estas no se ven modificadas por la adición del lodo.

De la anterior revisión bibliográfica correspondiente al proceso de estabilización/solidificación y teniendo en cuenta que los puntos de ebullición de los metales de interés es superior a los 2500°C, lo cual descarta la posibilidad que estos metales salgan a la atmosfera; se tomó la decisión de realizar el trabajo empleando un proceso lo más cercano a la realidad industrial, prensado en seco de las piezas, cocción en horno de rodillos monoestrato, ciclo de 30 minutos, temperaturas en cocción de 1120°C y 1190°C, porcentajes de lodo 0%, 1%, 5% y 10% en peso de lodo adicionado a la arcilla.

Los trabajos anteriormente mencionados son solo algunos de los que se han realizados buscando una solución para la problemática de los lodos. Como se mencionó al inicio del punto solo se tuvieron en cuenta los que hicieron uso de los procesos a evaluar en este trabajo; pero son muchas más los que se han realizado haciendo uso de otros procesos, por ejemplo: en la elaboración de pigmentos para esmaltes cerámicos [28, 29], en la elaboración de cementos y morteros [30, 31, 32, 33], en la elaboración de vidrios coloreados [34, 35], en la elaboración en asfaltos [36], etc.

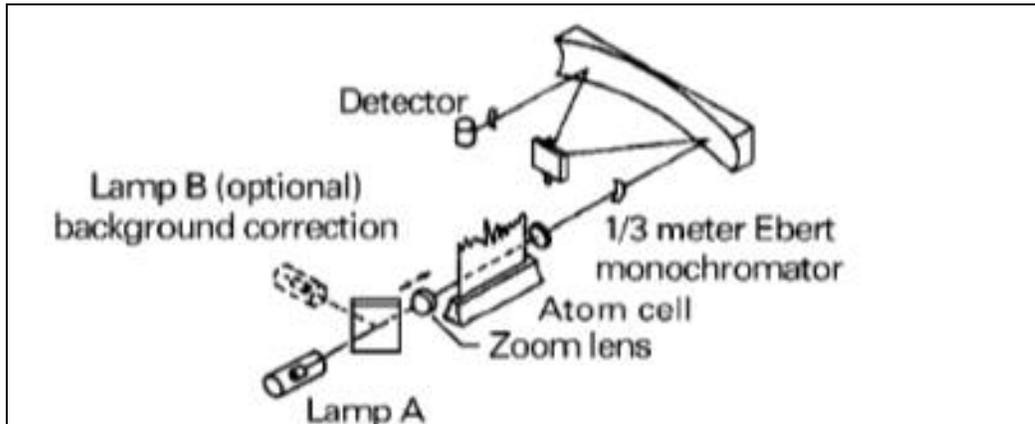
1.5 Técnicas de caracterización

1.5.1 Absorción atómica (A.A)

Con esta técnica analítica se puede realizar el análisis químico elemental permitiendo detectar y determinar cuantitativamente la mayoría de los elementos de la tabla periódica.

La espectroscopia de (A.A) se basa en la absorción de luz por los átomos de un elemento a cuantificar en una muestra, cuando se hace incidir en ella un haz de luz emitido por una lámpara con una rigurosa longitud de onda definida, la cual corresponde a la longitud de onda de absorción/emisión característica del elemento particular escogido para el análisis. La intensidad con la cual la luz es absorbida provee una estimación de la concentración del elemento en la muestra que debe estar en solución. Cuando la muestra es atomizada en una flama, la intensidad del rayo de luz emergente, después de la absorción por la muestra, es medida para determinar la concentración del elemento. Una lámpara diferente se requiere para cada longitud de onda característica de tal forma que el análisis de cada elemento necesita una medición por separado ver figura 1.4.

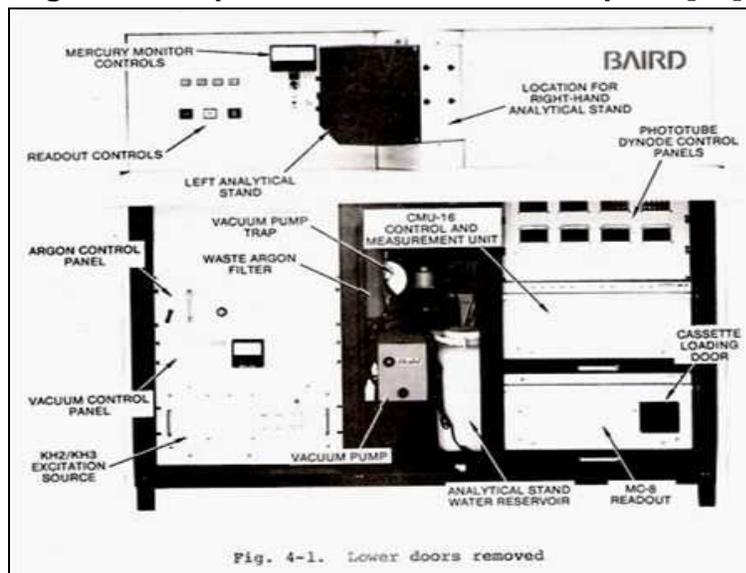
Figura 1.4 Esquema general de espectrómetro de absorción atómica de llama [37].



1.5.2 Espectroscopia de emisión óptica OES

La espectroscopia de emisión óptica por arco y chispa se basa en la obtención de espectros de emisión de los elementos por medio de su excitación con arcos eléctricos o chispas de alta tensión. Estos espectros permiten la determinación cualitativa y cuantitativa de elementos metálicos en varios tipos de muestras, como metales y aleaciones, suelos, minerales y rocas. En las fuentes de arco y chispa la excitación de la muestra se produce en el pequeño espacio existente entre un par de electrodos. El paso de electricidad entre los electrodos a través de este pequeño espacio proporciona la energía necesaria para atomizar la muestra y producir átomos o iones en estado electrónico excitado ver figura 1.5.

Figura 1.5 Espectrómetro de emisión óptica [38].



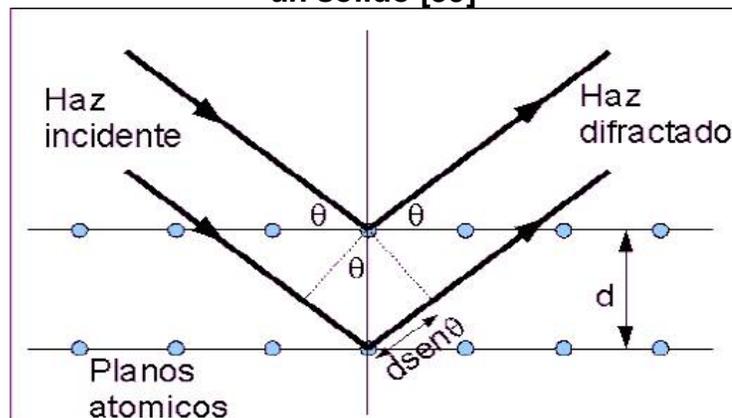
1.5.3 Difracción de rayos-X (DRX)

Las técnicas de difracción de rayos X brindan información acerca de las estructuras cristalinas de los materiales, las fases presentes, el tamaño del cristalito, las microtensiones y macro tensiones, los parámetros de red, y la distancia entre planos. Esta información puede ser obtenida ya que algunas de las longitudes de onda de los rayos X son de la misma longitud de onda que la distancia interplanar de la red cristalina del material estudiado [39]. Esta técnica se basa en la ley de Bragg, la cual plantea que los Rayos X incidentes sobre una muestra cristalina producirán difracción de éstos cuando se cumple la Ecuación

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Donde, λ es la longitud de onda de los Rayos X, θ es el ángulo de difracción (medido con respecto a los planos de difracción), d es la separación entre planos y n es el orden de reflexión. Ver figura 1.6

Figura 1.6 Esquema de Difracción de Rayos X en los planos cristalinos de un sólido [39]



El fenómeno de la difracción de rayos x puede ser producido en diferentes modalidades y permite obtener información del ordenamiento cristalino de los materiales. Entre los instrumentos de laboratorio basados en esta técnica se encuentra el difractómetro de polvo, en el que un detector rota en sincronía con el ángulo θ rotado entre el haz de rayos X incidente y la muestra en polvo plana, de modo que si la muestra rota un ángulo el detector rota 2θ en esta geometría, la superficie de la muestra forma ángulos iguales con el haz incidente y el haz difractado. El gráfico obtenido se denomina difractograma y es una representación de la Intensidad de radiación difractada (I) en función del ángulo (θ) de incidencia. Su forma es una sucesión de picos que en base a la ley de Bragg corresponden a espaciados cristalinos de los compuestos presentes en las muestras.

1.5.4 Fluorescencia de rayos-X (FRX)

La espectrometría de fluorescencia de rayos X es una técnica de espectroscopia atómica. Esta se basa en las transiciones de electrones de los átomos que se producen cuando una radiación electromagnética de cierta energía incide con el material en estudio, produciendo una excitación del átomo, el cual pasa de un estado basal a otro de mayor energía de lo que resultan transiciones en diferentes estados energéticos en el átomo, los cuales son únicos para cada átomo en particular.

Para que se dé el proceso de fluorescencia de rayos X, primero tiene que ocurrir la absorción fotoeléctrica por el elemento. La absorción fotoeléctrica por la muestra sucede cuando un fotón altamente energético proveniente de una radiación de rayos X interactúa con la materia. Cuando los átomos de la muestra a analizar absorben esta alta energía, un electrón de los más cercanos al núcleo de las capas internas K o L es expulsado del átomo. En este proceso de absorción, parte de la energía del fotón incidente de rayos X es utilizada para romper la energía de enlace del electrón interno del elemento y la energía restante acelera el electrón expulsado.

Después de que el electrón es expulsado, el átomo queda en un estado altamente excitado y por lo tanto muy inestable. Para que se restablezca la estabilidad, los electrones de las capas adyacentes llenaran el espacio vacante, al pasar un electrón de otra capa y con una energía diferente al del electrón saliente hay una diferencia de energía, la cual se emite en forma de radiación de rayos X. Precisamente, este proceso de emitir rayos X es conocido como fluorescencia de rayos X. El fotón de rayos X emitido tendrá una energía específica igual a la diferencia entre las dos energías de enlace de un electrón de las capas interna y adyacente, y esta energía es única para cada elemento.

La energía de los rayos X emitida es convertida a longitud de onda específica, la cual es única para cada elemento y esto nos permite hacer una clara e inequívoca identificación de los elementos presentes en el material a analizar. Además de utilizar la energía o longitud de onda de los rayos X emitidos para la identificación de elementos, la intensidad de los rayos X permite el análisis cuantitativo. Las intensidades de los rayos X son directamente proporcionales a la concentración del elemento. En cuanto más intensa es la emisión o fluorescencia en mayor cantidad se encuentra el elemento a cuantificar. Para la cuantificación elemental en una muestra se requieren de estándares; eso es, un determinado elemento en algún material en concentraciones conocidas. Los estándares se

utilizan para hacer una comparación directa con la muestra a analizar. Esto se realiza mediante la comparación con una curva de calibración [40].

1.5.5 Características técnicas

Estas características son de gran importancia en la industria de fabricación de piezas y ladrillos refractarios; ya que con ellas se evalúan y compara la calidad del producto, además de hacer parte de uno de los criterios de selección y uso de los productos refractarios en una variedad de aplicaciones industriales.

Comprenden las pruebas físico-mecánicas y técnico-cerámicas de las probetas de arcillas cocidas, de las cuales se menciona, entre otras: contracción lineal, pérdidas por calcinación, absorción de agua, fuerza de rotura y resistencia mecánica en cocido; cada una de las anteriores características tiene una norma que sirven como guía para la realización del ensayo. Por ejemplo:

La norma ASTM C20-15 “Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water” es el método usado para evaluar una o todas las propiedades en ella mencionadas. El método es aplicable a las muestras de ensayo que no son atacados por el agua, los poros abiertos de las muestras de ensayo están completamente impregnadas con agua durante el tratamiento de hervido, y la transferencia de las muestras de ensayo saturados con agua se lleva a cabo como se especifica en una manera consistente y uniforme para evitar la retirada de agua de los poros [41].

La norma ASTM C326-14 “Drying and Firing Shrinkages of Ceramic Whiteware Clays” Este método de ensayo cubre la determinación de la contracción lineal de arcillas para loza cerámica, tanto en seco como en cocido. El propósito de esta prueba es obtener valores de contracción después del secado y de la cocción de las arcillas, en diversas condiciones de procesamiento para permitir a los diseñadores determinar el tamaño apropiado del molde o matriz para producir un tamaño predeterminado de producto [42].

La norma ASTM C674-13 “Flexural Properties of Ceramic Whiteware Materials” Este método de ensayo cubren la determinación del módulo de ruptura y el módulo de elasticidad de cuerpos de cerámica cocidos, formados por cualquier método de fabricación, y son aplicables tanto a los especímenes de ensayo vidriados y no vidriados. Los especímenes, ya sean de formas circulares o rectangulares, son sustentados en los bordes de unos soportes ubicados a una

distancia adecuada y una carga directa se aplica en el punto medio entre los soportes a una velocidad uniforme hasta que se produce la rotura. El módulo de elasticidad se puede determinar por la detención de la carga aplicada a intervalos definidos y medición de la deformación de la muestra en el punto medio a la más cercana en 0.025 mm [43].

1.5.6 Procedimiento de lixiviación para características de toxicidad (TCLP)

Aunque no existe un método único para realizar los ensayos de lixiviación, la EPA adoptó el "Toxicity Characteristics Leaching Procedure (TCLP)", método SW-846-1311, para determinar si un residuo cumple con los estándares de tratamiento tecnológico para ser eliminado en el terreno. En este método de ensayo, el material a caracterizar y el estabilizado se trituran para obtener partículas inferiores a 9,5 mm. El material triturado se mezcla con el líquido de extracción de ácido acético débil, con una relación en peso líquido: sólido de 20:1, y se agita en un extractor rotativo durante 18 horas, a 30 rpm y 22 °C. Después la muestra se filtra a través de un filtro de fibra de vidrio. El filtrado denominado extracto TCLP se analiza en busca de los constituyentes peligrosos [30].

2. Desarrollo experimental

En el presente capítulo se describen todos los pasos que fueron llevados a cabo durante el adelanto del actual trabajo de grado. Es importante subrayar que en todo momento estuvo presente la siguiente premisa “no se puede pretender dar solución a un problema que está relativamente controlado con la generación de otro u otros que puedan generar un mayor peligro para la salud y/o el medio ambiente”. Es por eso que el autor siempre estuvo viendo el problema de una manera holística y eso se podrá notar en el desarrollo del mismo, porque había muchos caminos por seguir, cada uno con sus pros y sus contras, pero se trató de escoger el mejor teniendo en cuenta las limitaciones (económica, técnicas, de tiempo, etc.) que se podrían presentar al momento de llevar a la práctica cualquiera de los procesos que se evaluaron en este trabajo. Este trabajo se enfoca en encontrar cuál de los tres procesos evaluados reduce al máximo la peligrosidad de los lodos, sin modificar o al menos al mínimo a procesos ya existentes, cuál genera mayor provecho de los mismos, involucra menos procesos y por supuesto, no genera subproductos que sean tóxicos o más difíciles de tratar que el mismo lodo.

2.1 Pruebas piloto

Con el fin de planear y desarrollar una buena parte experimental, se realizaron pruebas piloto de los procesos a evaluar: estabilización/solidificación, pirometalurgia e hidrometalurgia, cuyos resultados dieron una visión general de los problemas que se podían tener al momento de adelantar el trabajo práctico.

2.1.1 Hidrometalurgia

Para la prueba de hidrometalurgia a 10,1116 g de lodo seco y tamizado por malla de 500 μm , se le adicionan 50 mL de ácido sulfúrico 1:1, luego la mezcla es dejada en agitación constante y a temperatura ambiente durante 18 horas, transcurrido ese tiempo se filtra y afora el extracto en un balón de un litro, se hace una dilución 1/1000 y se cuantifican los contenidos de Cu, Ni y Cr por espectroscopia de absorción atómica de llama. Se obtiene que en la prueba con respecto a los contenidos de metales del lodo inicial, se extraen 98,95% de Cr,

97,70% de Ni y 83,42% de Cu. Conjuntamente se puede apreciar un residuo blanco equivalente al 59,66% en peso de la muestra inicial. Estos resultados mostraron que el uso de H_2SO_4 en la extracción de los metales permite que en dos (Cr y Ni) se recupera más del 97%, y en el tercero (Cu), el porcentaje de recuperación solo alcance el 83,42%; un poco más bajo con respecto a los dos anteriores. Por la anterior razón se decidió escoger este ácido (H_2SO_4) como medio para la extracción, además se decidió hacer un diseño de experimento comparativo simple, evaluando si el tamaño de la partícula tendría alguna incidencia en la efectividad de la extracción, por eso se trabajó con los siguiente tamaños ($<125 \mu m$, $125 \leq 500 \mu m$ y $500 \leq 2000 \mu m$).

2.1.2 Estabilización / solidificación (E/S)

Para la prueba de estabilización/solidificación se toma una arcilla usada en la elaboración de recubrimiento para pisos y paredes, la cual es mezclada con un 5% en peso de lodo seco y tamizado; a esta mezcla se le realizó medición de distribución de tamaño de partícula y plasticidad. La mezcla fue homogenizada manualmente y humectada al 6,5%. Luego en una prensa hidráulica bajo una presión de 280 bares, se elaboraron doce probetas las cuales fueron secadas en un horno de convección a 105 °C hasta peso constante. Ocho probetas fueron sometidas directamente al proceso de cocido y cuatro probetas fueron engobadas, esmaltadas y luego sometidas al mismo proceso de cocido. Las condiciones de dicho proceso fueron: Ciclo de treinta minutos y temperatura de 1170 °C. A las primeras ocho probetas se les realizó pruebas de características técnicas del producto como: pérdidas por calcinación, absorción de agua, contracción lineal, fuerza de rotura y resistencia mecánica. De las cuatro muestras restantes una fue sometida directamente a la prueba de lixiviación para la característica de toxicidad (TCLP) y otra fue macerada y sometida al mismo proceso TCLP. Lo anterior con el fin de determinar cuánto de los metales quedaba retenido en la pieza y cuanto se podría liberar al medio ambiente bajo unas condiciones determinadas. Las pruebas fueron realizadas por triplicado (M1, M2 y M3) y comparadas frente a un estándar que fue la arcilla sin el lodo (STD). Los contenidos de los metales Cr, Cu y Ni fueron determinados por espectroscopia de absorción atómica de llama.

Los resultados de las dos pruebas con probetas maceradas y sin macerar mostrados en las tablas 2.1 y 2.2, permiten ver que al comparar el valor de los contenidos de metales en el lodo inicial y los extraídos en la prueba, en todos los casos el porcentaje de metales retenidos en la pieza es mayor al 99%, y que la cantidad de metales que se podría liberar al ambiente no excede lo permitido por

norma (anexo 3 tabla 3 del decreto 4741 de 2005), que en el caso del cromo el límite máximo permitido es de 5 mg/L.

Tabla 2.1 Metales extraídos por TCLP con probetas completas.

MUESTRA*	Cr	Ni	Cu
STD	0,000 mg/L	0,000 mg/L	0,000 mg/L
M1	1,351 mg/L	0,062 mg/L	0,087 mg/L
M2	1,340 mg/L	0,073 mg/L	0,084 mg/L
M3	1,230 mg/L	0,082 mg/L	0,078 mg/L
RETENCIÓN	99,45%	99,90%	99,97%

*STD arcilla sin adición de lodo; M1, M2 y M3 réplicas de la prueba.

Tabla 2.2 Metales extraídos por TCLP con probetas maceradas.

MUESTRA*	Cr	Ni	Cu
STDm	0,000 mg/L	0,000 mg/L	0,000 mg/L
M1m	2,274 mg/L	0,137 mg/L	0,430 mg/L
M2m	2,361 mg/L	0,130 mg/L	0,428 mg/L
M3m	2,333 mg/L	0,169 mg/L	0,495 mg/L
RETENCIÓN	99,10%	99,83%	99,86%

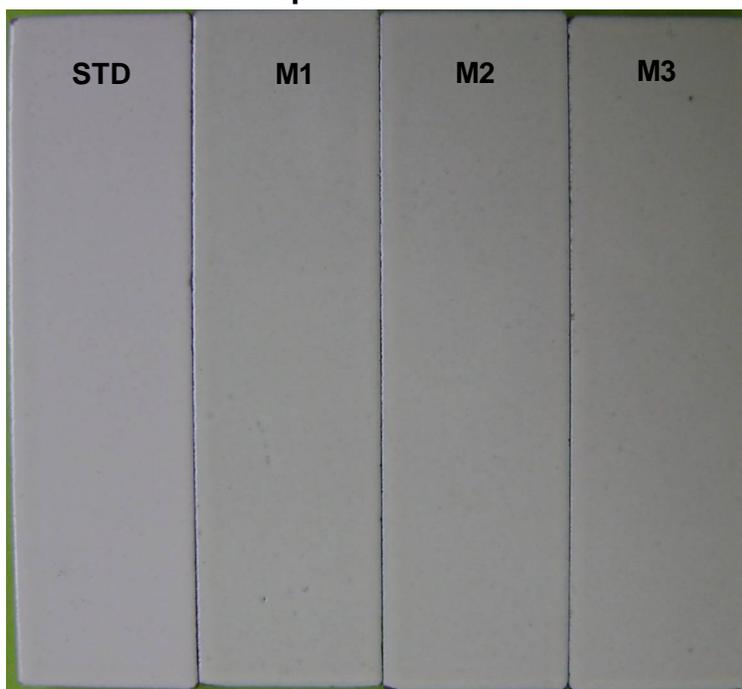
*STDm arcilla sin adición de lodo; M1m, M2m y M3m réplicas de la prueba.

De los resultados obtenidos en la prueba se debe resaltar que en las probetas esmaltadas la adición del lodo modifica el color del bizcocho y por tal motivo también se ve modificado el color del esmalte, tal y como se puede apreciar en la fotografía 1.

Los resultados de las demás características técnicas evaluadas mostraron que el lodo adicionado incidía en ellas, como ejemplo se muestran los análisis de varianza (ANOVA) con un nivel de significancia $\alpha=0.05$ de tres de esas características, ver cuadros 2.1, 2.2 y 2.3.

Los resultados estadísticos de la resistencia mecánica mostrados en el cuadro 2.1, exponen que estadísticamente no hay diferencias significativas entre las medias de las diferentes muestras, ya que el valor de F calculado es menor que el F tabulado, esto también se confirma por el P-valor que fue 0.188758154 que es mayor a el nivel de significancia α . En el caso de las pruebas de contracción y perdidas por calcinación mostrados en los cuadros 2.2 y 2.3 respectivamente, se muestra que estadísticamente si hay diferencias significativas entre las medias de las diferentes muestras, ya que las F calculadas son mayores que las F tabuladas, lo anterior se confirma con los resultado del P-valor que en los dos casos fue menor al del nivel de significancia α .

Fotografía 1 Variación del color del esmalte en las probetas que se adiciono el lodo con respecto al estándar sin lodo.



Cuadro 2.1 ANOVA resistencia mecánica (Kg/cm²).

Grupos*	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza
STD	8	189.8	23.7	0.680
M1	8	187.2	23.4	2.726
M2	8	179.6	22.5	1.685
M3	8	192.6	24.1	3.998

*STD arcilla sin adición de lodo; M1, M2 y M3 réplicas de la prueba.

ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	11.6201	3	3.8734	1.70464	0.18876	2.94669
Dentro de los grupos	63.6232	28	2.2723			
Total	75.2433	31				

Los anteriores resultados y teniendo en cuenta que el trabajo va encaminado a ser realizado lo más cercano posible a un proceso real, se tomó la decisión de realizar un diseño experimental de tipo factorial, donde se evaluaron los factores temperatura de cocción y porcentaje de lodo adicionado a la arcilla; tal y como se muestra en el cuadro 2.4.

Cuadro 2.2 ANOVA contracción (%).

Grupos*	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza
STD	8	27.16	3.40	0.00014
M1	8	28.75	3.59	0.00094
M2	8	28.96	3.62	0.00029
M3	8	28.94	3.62	0.00036

*STD arcilla sin adición de lodo; M1, M2 y M3 réplicas de la prueba.

ANÁLISIS DE VARIANZA

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	0.28003	3	0.0933	216.190	1.8372E-19	2.9467
Dentro de los grupos	0.01209	28	0.0004			
Total	0.29212	31				

Cuadro 2.3 ANOVA perdidas por calcinación (%).

Grupos*	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza
STD	8	29.48	3.69	0.00175
M1	8	38.99	4.87	0.00415
M2	8	39.41	4.93	0.00236
M3	8	39.44	4.93	0.00249

*STD arcilla sin adición de lodo; M1, M2 y M3 réplicas de la prueba.

ANÁLISIS DE VARIANZA

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	9.01474	3	3.0049	1118.41	3.05326E-29	2.94669
Dentro de los grupos	0.07523	28	0.0027			
Total	9.08997	31				

Cuadro 2.4 Factores y niveles del diseño experimental para la prueba de estabilización / solidificación.

Factor	Nivel
Temperatura	1120°C
	1190°C
Porcentaje de lodo	0%
	1%
	5%
	10%

2.1.3 Pirometalurgia

Para la prueba de pirometalurgia se tomaron 5000 g de un acero de medio carbono (aprox. 0.4% C), los cuales se depositaron en el crisol de un horno de inducción marca INDUTHER, estando dentro del horno el metal se funde por acción del aumento de la temperatura en el metal debido a la corriente de inducción. Cuando el metal estuvo líquido se tomó una muestra la cual fue enfriada y solidificada, de esta muestra se hicieron los análisis de composición química (tabla 2.3) y metalografía; los datos anteriores fueron tomados como condiciones iniciales de la prueba. Posteriormente sobre el metal fundido dentro del crisol del horno se adicionaron lentamente y con mucho cuidado 150 g de lodo seco de granulometría entre $125 \leq 500 \mu\text{m}$. se permitió que la agitación del metal en el baño incorporara el lodo, se retira la escoria y tal y como se realizó con la muestra inicial, se tomó otra muestra del metal ya con el lodo incorporado, se enfrió y solidificó para posteriormente también realizarle los análisis de composición química (tabla 2.3) y metalografía. Los datos anteriores son tomados como las condiciones finales de la prueba; finalmente se vertió el metal líquido en un molde de arena.

Tabla 2.3 Composición química del metal sin y con lodo.

Muestra	Elemento químico (%)										
	Fe	Si	Mo	C	Cu	Mn	Ni	Co	Cr	V	Sn
Metal sin lodo	98,871	0,176	0,010	0,341	0,063	0,275	0,069	0,004	0,186	0,001	0,003
Metal con lodo	98,428	0,220	0,012	0,199	0,199	0,172	0,191	0,006	0,535	0,002	0,010

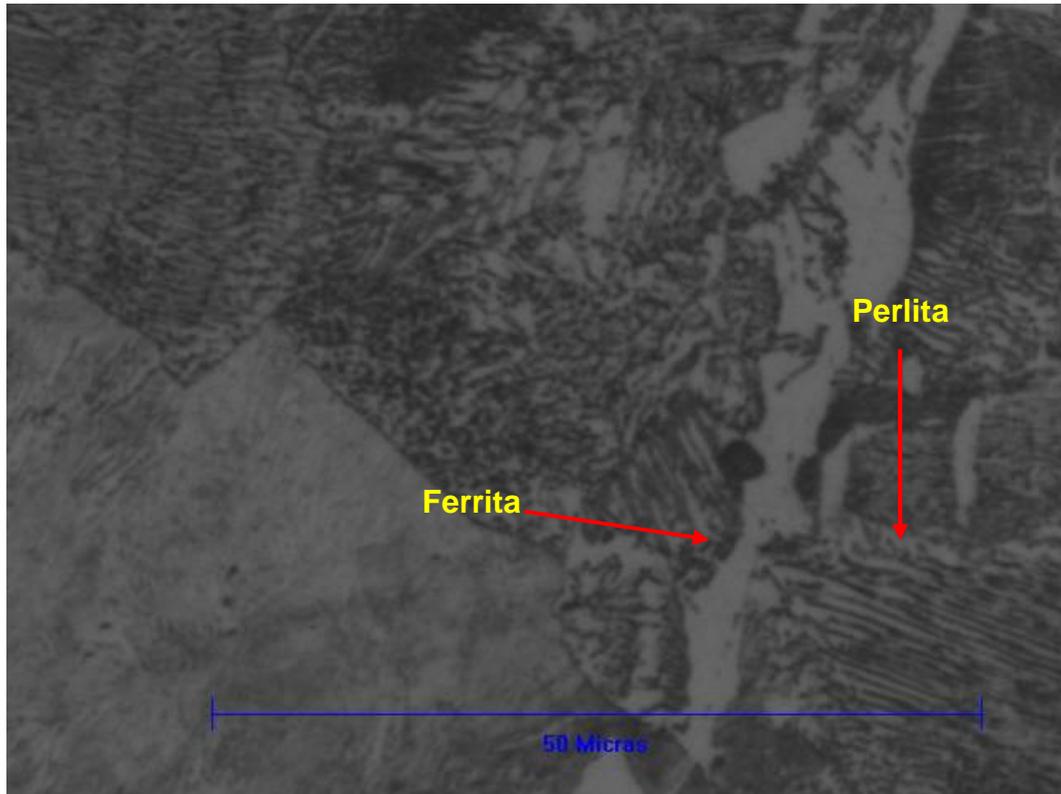
En la tabla 2.3 se puede ver claramente como hay un incremento en la concentración de los elementos Cu, Ni y Cr en el metal al cual se le incorporo lodo, frente al metal que no tiene lodo.

El análisis metalográfico que se le realizó a cada una de las muestras según norma ASTM E3 [44], permite ver que la microestructura del metal sin el lodo es perlito-ferrítico (Fotografía 2), que estaría muy acorde para la composición química del mismo. En el caso del metal al que se le incorporo el lodo, la metalografía mostro que su microestructura fue ferrito-bainítico (Círculo rojo Fotografía 3), la cual también concuerda con su composición química.

Los resultados que se obtuvieron de los análisis de composición química y de metalografía realizados a las muestras de la prueba piloto sin y con lodo, permiten ver que la adición del lodo tuvo algún efecto sobre el metal base; ya que se ve un incremento en la concentración de los elementos Cu, Ni y Cr en el metal

base cuando se le adiciona el lodo, al igual que su microestructura cambia de perlito-ferrítico a ferrito-bainítico. Por lo anterior se tomó la decisión de evaluar el proceso de pirometalurgia tal y como se realizaron las pruebas piloto.

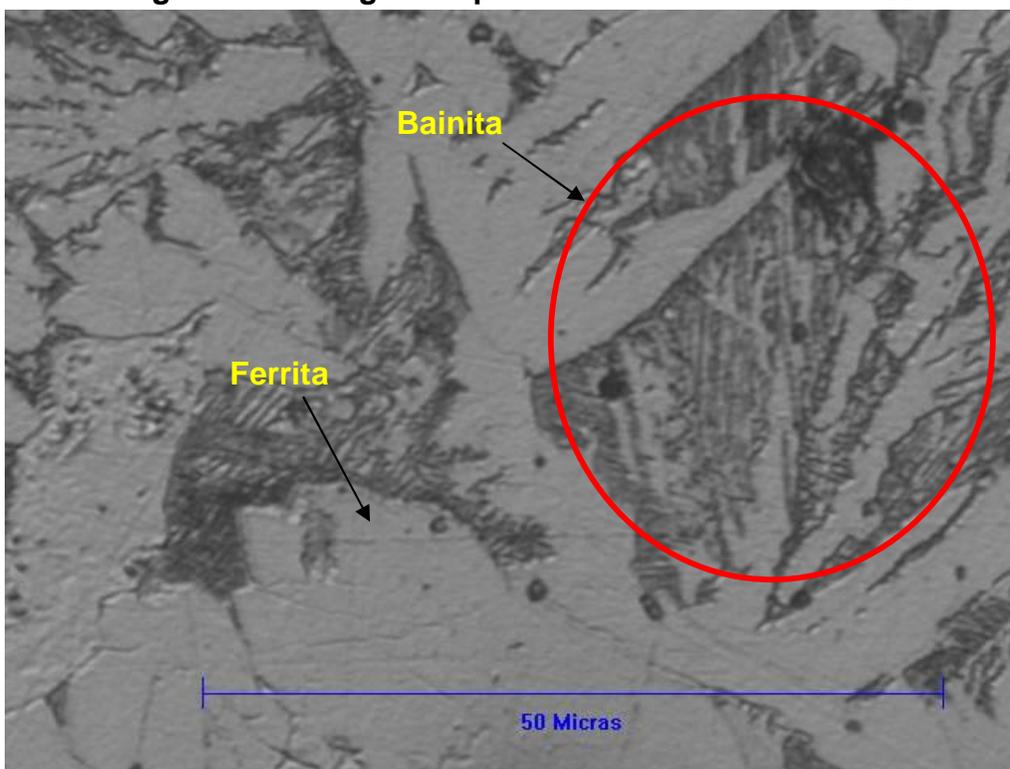
Fotografía 2 Micrografía óptica del metal sin lodo 2000X.



2.2 Consecución y caracterización de la materia primas

2.2.1 Lodo galvánico

Como el objetivo principal de esta investigación fue evaluar tres diferentes procesos, con el fin de dar solución al problema ambiental causado por lodos provenientes de procesos de recubrimientos galvánicos, específicamente del proceso de cromado, la principal materia prima fue el lodo en sí. Por tal motivo se habló con la empresa GRIVAL CORONA, quienes facilitaron una muestra de 20 kg de lodo seco. Esta compañía que es reconocida a nivel nacional por la producción de grifería y accesorios sanitarios; en sus líneas de manufactura cuenta con el proceso de cromado.

Fotografía 3 Micrografía óptica del metal con lodo 2000X.

Una muestra del lodo seco tamizado por malla de 500 μm , se usó para realizarle composición química por la técnica de fluorescencia de rayos X (FRX), con una pistola X-MET 7500 de Oxford Instruments. Los resultados de este análisis mostraron altos contenidos de metales de interés ambiental como lo son Cu, Ni y Cr, los cuales se caracterizan por ser considerados como tóxicos. Los contenidos de los metales Cu, Ni y Cr en el lodo se confirmaron mediante su determinación cuantitativa por la técnica de absorción atómica de llama. Para lo anterior se pesaron en una balanza analítica 1,0560 g de lodo seco y tamizado por malla de 500 μm , el sólido se colocó en un Erlenmeyer de 250 mL, donde se le adiciono 20 mL de ácido nítrico concentrado reactivo analítico; la mezcla fue colocada en una plancha de calentamiento a 80°C donde se realizó la digestión del lodo por 2 horas, durante este tiempo se observa la disolución total del sólido en el ácido (fotografía 4a). La solución de la digestión luego de estar fría se transfirió cuantitativamente a un balón aforado de 1000 mL, se tiene la precaución de realizar la transferencia por un sistema filtrante, usando papel filtro grado 3 (fotografía 4b). El balón fue aforado a 1000 mL con agua destilada y des-ionizada; del contenido en el balón se realizó una dilución tomando 5 mL de la solución con una pipeta aforada, la cual se transfirió a un balón aforado de 500 mL, se completó a volumen. A partir de esta dilución se realizó la determinación de los contenidos

de Cu, Ni y Cr en el lodo por la técnica antes mencionada, en un equipo de absorción atómica marca THERMOSOLAR serie S (fotografía 4c).

Fotografía 4. Proceso de caracterización del lodo, (a) digestión en medio ácido, (b) sistema de filtración, (c) Medición en absorción atómica.



Adicional a la determinación química, se le realizó caracterización por difracción de rayos X (DRX), en un difractómetro marca X'PERT PRO MPD equipado con ánodo de Cobre. El análisis se llevó a cabo bajo las siguientes condiciones: Intensidad 30mA, voltaje 40kV, intervalo típico de 2θ de 30 a 110°, velocidad de 0,2°/min y paso de 0,02. Al lodo también se le realizó pérdidas por calcinación a diferentes temperaturas por un método gravimétrico. Esto se llevó a cabo pesando y tarando una capsula de porcelana en una balanza analítica, se pesó y registró una cantidad de lodo, luego la capsula junto con el lodo se pusieron en una mufla en la cual se sometió a calcinación la muestra a 550°C, 800°C, 1000°C

y 1100°C. El tiempo que se dio para la calcinación fue hasta cuando dos pesadas de la capsula con el sólido calcinado dieron valores constantes o peso constante (fotografía 5).

2.2.2 Arcilla

En el proceso de estabilización/solidificación se utilizó como material de barrera o encapsulante, arcilla roja. Esta materia prima fue solicitada a una empresa local que se dedica a la fabricación y comercialización, de productos cerámicos tradicionales para el revestimiento de pisos y paredes. Dicha arcilla fue una formulación de la empresa fabricante, a la cual en las pruebas lo único que se le modificó fue el contenido del lodo galvánico. Los resultados de la caracterización técnica de dicha arcilla se encuentran incluidos en los reportados para las pruebas de estabilización/solidificación, cuyo blanco o prueba con 0% de lodo es dicha arcilla.

Fotografía 5 Proceso calcinación del lodo.



2.3 Proceso de estabilización/solidificación

El principal objetivo por el cual se hizo la evaluación de este proceso, fue determinar qué cantidad de los contaminantes presentes en el lodo pueden quedar retenidos dentro del material arcilloso luego del proceso de cocido. Es decir, determinar si ésta funciona como un método efectivo de barrera que no permita que los contaminantes lleguen al medio ambiente donde puedan causar algún daño.

Para la evaluación de este proceso se llevó a cabo un diseño experimental de tipo factorial con dos factores (porcentaje de lodo y temperatura de cocción). El factor porcentaje de lodo se realizó a cuatro niveles 0%, 1%, 5% y 10% en peso de lodo adicionado a la arcilla; estos niveles se escogieron debido a que en la prueba piloto usando un 5% de lodo los resultados fueron satisfactorios, por tal motivo se quiso ver que efecto tenía usar cantidades mayores y menores a este valor. Para el factor temperatura se realizó a dos niveles 1120°C y 1190°C de temperatura en zona de cocción; como lo que se buscó fue trabajar lo más cercano posible a la realidad industrial (motivo por el cual en la prueba piloto se usó una temperatura de 1170°C). En un proceso industrial por razones inherentes al mismo, se pueden modificar las temperaturas del horno ya sea para arriba o por abajo de la temperatura normal de cocción, por ejemplo: para solucionar problemas de baja en la resistencia mecánica en ocasiones se puede subir la temperatura de cocción; por el contrario la temperatura se puede bajar para solucionar problemas de contracción o con el fin de bajar costos en el uso de combustibles.

Para la evaluación se realizó el siguiente procedimiento: Se tomaron 50 kg de arcilla roja que salió del proceso de molienda, con lo que se garantizó que la arcilla sería la misma en todas las pruebas. Teniendo en cuenta los dos factores y sus diferentes niveles y que las pruebas se realizaron por duplicado, se prepararon 16 dosificaciones de 2000 g cada una; cuatro no tuvieron adición de lodo (0%), a cuatro se les adiciono 20 g de lodo (1%), a cuatro dosificaciones 100 g de lodo (5%) y las últimas cuatro 200 g de lodo (10%). De cada una de las anteriores dosificaciones dos fueron cocidas a 1120°C y las otras dos a 1190°C.

Las dosificaciones fueron adicionadas y mezcladas en una jarra de bolas (fotografía 6a), agitadas por 10 minutos en un molino de bolas (fotografía 6b). Transcurrido este tiempo a cada una de las muestras se les realizó el análisis de distribución de tamaño de partículas en un granulometro laser marca CILAS modelo 1064 (fotografía 7a). A demás a las dosificaciones se le realizó el análisis de plasticidad por el método PFEFERKOR (fotografía 7b), el cual sirve para determinar qué tan moldeable es la arcilla y si la adición de lodo la modifica. Para separar las bolas de porcelana de la mezcla, esta se descargó sobre dos tamices, uno de 2 mm y otro de 250 µm. La dosificación fue colocada en un balde donde se mezcló con agua destilada para humectarla al 6,5%, fue homogenizada manualmente y tamizada por malla de 1,4 mm, esto con el fin de homogenizar el pellet formado. Luego en una prensa de laboratorio hidráulica marca NANNETTI modelo MIGNON SSN/EA (fotografía 8a), bajo una presión de 280 bares en la tableta, se elaboraron 12 probetas por dosificación (fotografía 8b). Las probetas

fueron secadas en un horno de convección a 105°C hasta peso constante. A dichas probetas se les tomaron las medidas de longitud, espesor, ancho y peso.

Fotografía 6 Proceso de mezclado y homogenización de la arcilla con el lodo, (a) Jarra de bolas, (b) molino girajarras.



Fotografía 7 Proceso de caracterización de la mezcla arcilla-lodo, (a) granulometro laser Cilas 1064, (b) Plasticimetro PFEFERKOR.



Las probetas secas se sometieron al proceso de cocido en un horno continuo a rodillos monoestrato marca NANNETTI modelo ER15 (fotografía 9 a y b), a un ciclo de 30 minutos, que es el tiempo transcurrido desde que las probetas ingresan al horno hasta cuando salen del mismo. La temperatura máxima en zona de cocción fue para la mitad de las dosificaciones a 1120°C y para la otra mitad a 1190°C, tal como se planteó para el factor temperatura (fotografía 10) y siguiendo las curvas tal y como se muestra en la figura 2.1.

Fotografía 8 Proceso de compactación de las probetas de las diferentes dosificaciones, (a) prensa hidráulica, (b) probetas prensadas.



Fotografía 9 Proceso de cocción de las probetas prensadas, (a) horno piloto de rodillos monoestrato, (b) ingreso de probetas al horno.



Después de que las probetas salen del horno se dejaron enfriar a temperatura ambiente, al observar las probetas se apreció que hay diferencias de color entre las diferentes dosificaciones (fotografía 10), haciéndose más oscuras a mayor temperatura (1190°C) y a mayor porcentaje de lodo adicionado (10%). Posteriormente se tomaron nuevamente medidas de longitud, espesor, ancho y peso; valores estos, que junto a los tomados antes de cocer las probetas sirvieron para realizar el cálculo de algunas propiedades técnicas como: pérdidas por calcinación, contracción lineal, absorción, etc. La medición de la contracción se realizó siguiendo las recomendaciones de las normas ASTM C326-14 y según ecuación 2.1.

$$\%C = \frac{(L_s - L_c)}{L_s} \times 100 \quad (2.1)$$

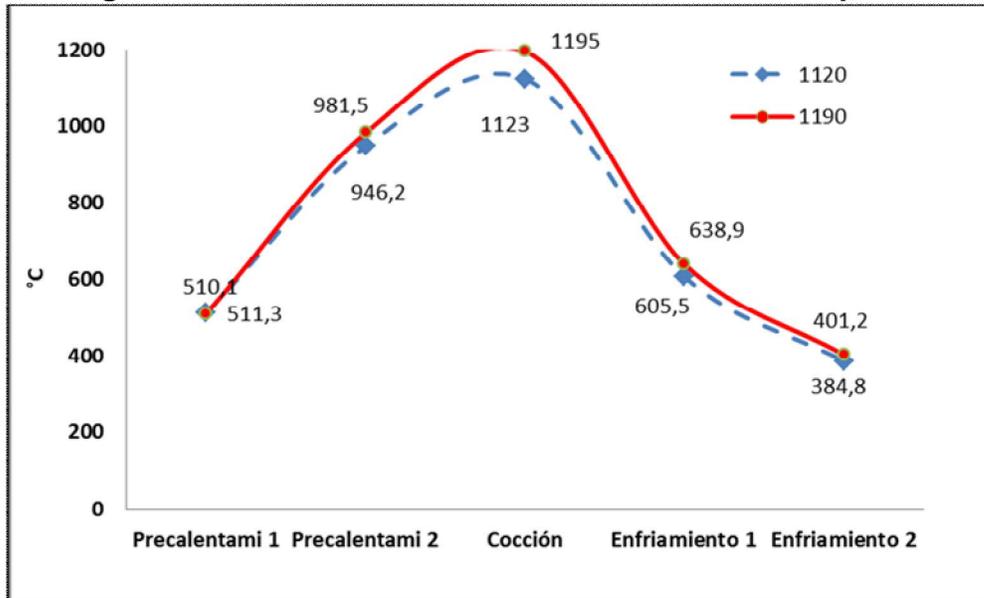
Dónde:

%C= contracción experimentado por la muestra después de cocción.

Ls= Longitud de la probeta en seco.

Lc= Longitud de la probeta en cocido.

Figura 2.1 Curvas del ciclo de cocción en el horno piloto.



A las probetas se les realizó la prueba de resistencia a la flexión en tres puntos (según norma ASTM C674-13), en un Flexímetro marca NANNETTI modelo CC/96-2006 (fotografía 11), dicha máquina reporta la fuerza que resiste la probeta antes de fracturarse. Con los valores de la fuerza de rotura y los de longitud, espesor y ancho tomados a las probetas cocidas, se calculó la resistencia mecánica ver ecuación 2.2.

$$RM = \frac{CL}{2AE^2} \quad (2.2)$$

Dónde:

RM= resistencia mecánica (kg/cm^2).

C= carga a rotura (kg).

L= distancia entre soportes (cm).

A= ancho de la probeta (cm).

E= espesor de la probeta (cm).

Adicionalmente a las mismas probetas se les realizaron la prueba de absorción de agua, esta se llevó a cabo sumergiendo las probetas en agua mantenida en ebullición durante dos horas, transcurrido este tiempo se retiró el recipiente del calentamiento, se dejó enfriar a temperatura ambiente, las probetas se sacaron del agua, se secaron superficialmente con un trapo húmedo y se pesaron según norma ASTM C20-15. Con los valores del peso tomado después de cocido y el peso después de estar sumergidas en el agua, se calculó la absorción de agua ver ecuación 2.3. En estas pruebas se usaron cinco probetas de las 12 elaboradas por dosificación.

$$\%A = \frac{(P_{ab} - P_s)}{P_s} \times 100 \quad (2.3)$$

Dónde:

%A= Absorción de agua experimentado por la muestra.

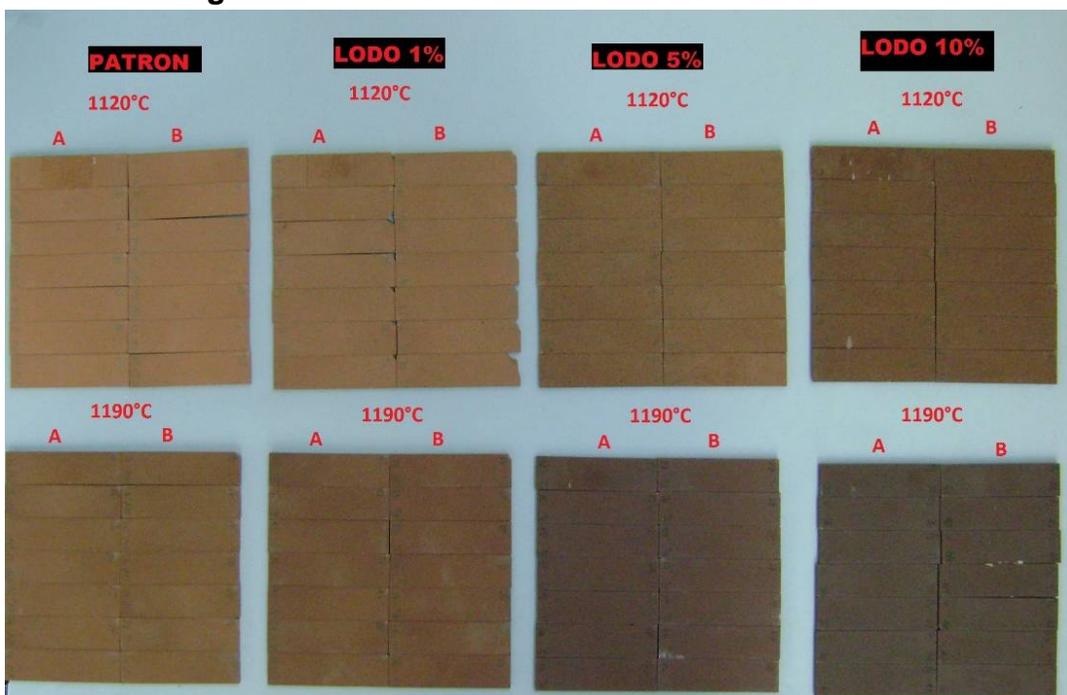
P_{ab}= Peso de la muestra después de ser sometida a la prueba de absorción.

P_s= Peso de la muestra en seco, antes de sumergirla en el agua.

Con la finalidad de que el proceso anteriormente detallado sea más entendible, en la figura 2.2, se presenta un diagrama con el resumen de los pasos llevados a cabo en el transcurso de la estabilización/solidificación de los lodos en la arcilla.

Figura 2.2 Diagrama de resumen del proceso estabilización solidificación.

Toma de materias primas	• 50 kg de arcilla y 20 kg de lodo.
Preparación de dosificaciones	• al 0%, 1%, 5% y 10% en peso de lodo.
Mezcla	• 10 minutos en girajarras
Humectado	• 6,5% en peso con agua destilada.
Secado	• a 105°C hasta peso constante.
Toma de datos iniciales.	• Longitud, espesor, ancho y peso.
Cocción	• a 1120°C y 1190°C por 30 minutos.
Toma de datos finales	• Longitud, espesor, ancho y peso.
Medición fuerza de rotura	• Según ASTM C674.
Medición Absorción	• Según ASTM C20.
Calculos finales	• Propiedades técnicas.

Fotografía 10 Probetas cocidas de las dosificaciones.**Fotografía 11 Proceso de medición de la resistencia a la flexión en flexímetro Nannetti.**

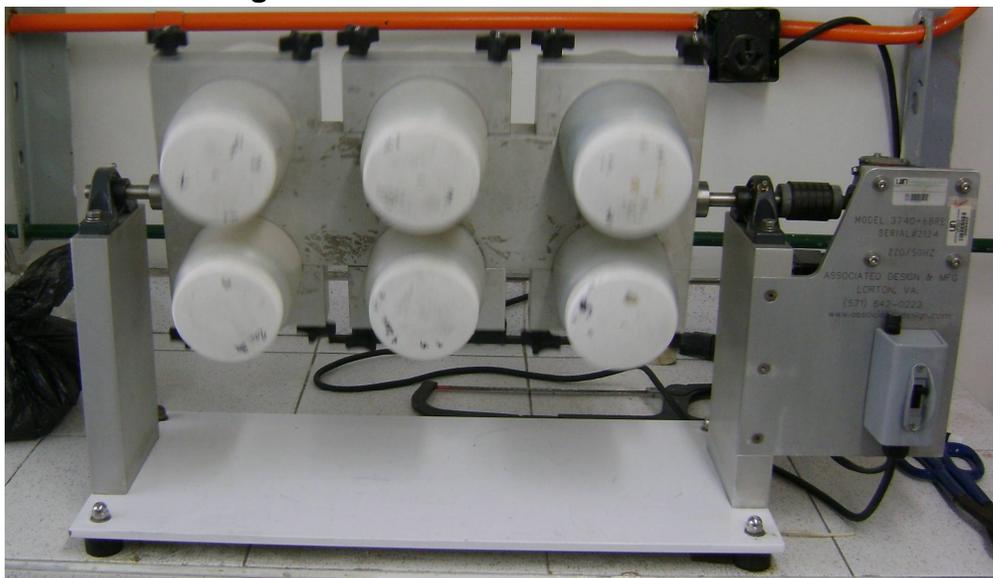
Como el objetivo de evaluar este proceso fue determinar qué cantidad de los metales de interés contenidos en el lodo seco, son retenidos en la arcilla después de realizarles un proceso determinado. Las probetas fueron sometidas a la prueba de lixiviación para la caracterización de toxicidad (*TCLP*); que es un método diseñado para determinar la movilidad de ciertos elementos o compuestos químicos regulados por las normas nacionales e internacionales y

que se saben representan algún peligro para los seres vivos o el medio ambiente (Resolución 062 de 2007/ del IDEAM) [45].

Las pruebas se llevaron a cabo tomando dos probetas por cada dosificación, se trituraron en un mortero de porcelana, luego se tamizaron por una malla de 1 cm² (fotografía 12); de esta cantidad se pesaron exactamente 50 g de muestra en una balanza analítica, luego se adicionaron en un recipiente de extracción en politetrafluoroetileno (PTFE) al que se le adicionaron 1000 mL de solución de extracción la cual está compuesta por una dilución de 5,7 mL de ácido acético concentrado glacial en un litro de agua. Se taparon las botellas de extracción y se colocaron en un aparato de agitación a 32 ± 2 rpm por un tiempo de 18 ± 2 horas (fotografía 13). Después de cumplido el periodo de extracción la fase sólida fue separada del fluido por filtración, el extracto líquido (fotografías 14 a y b) del cual posteriormente se analizaron los contenidos de Cu, Ni y Cr que son los metales de interés, por la técnica de absorción atómica de llama, en el mismo equipo que se realizaron los análisis del lodo sólido. El anterior procedimiento se realizó siguiendo la guía de la norma EPA 1311[46].

Fotografía 12 Muestras trituradas y tamizadas para el proceso de extracción TCLP.



Fotografía 13 Proceso de extracción TCLP.

De las probetas que fueron sometidas a la prueba de fuerza de rotura se sacó el valor promedio de dichas mediciones, se escogieron las que presentaron el valor más cercano al promedio de cada grupo, con el fin de analizarles que efecto tuvo la adición del lodo en su estructura y microestructura.

Para lo cual se realizó análisis de la superficie de fractura en un estereoscopio marca Olympus SZX 12 y en un microscopio electrónica de barrido (SEM) FEI QUANTA 200 con filamento de tungsteno para generar el haz de electrones y microsonda EDAX. Posteriormente al análisis de la superficie, se realizaron cortes en la zona de fractura, a cuyos especímenes se les hizo montaje ceramográfico en resina epóxica, luego de curada la resina se procedió a pasar las probetas por papel lija de grit 120, 240, 320, 400, 600 y 1500. Inmediatamente se procedió a dar el acabado de la probeta en una pulidora con un paño de nilón, al cual se le adicionó una mezcla de abrasivo de diamante de 6 μm más el reactivo de Murakami's; el pulido se realizó hasta cuando las probetas estuvieron libres de rayas al observarlas al microscopio óptico. Posteriormente se hicieron las observaciones y toma de imágenes en un microscopio metalográfico LECO 500 dotado con un software analizador de imágenes IA32. Finalmente se realizó la caracterización de las mismas probetas por la técnica de difracción de rayos X. Las condiciones de funcionamiento del equipo para la obtención de las medidas fueron: Intensidad de 30 mA, voltaje de 40 kV, intervalo típico de 2θ de 10 a 80°, velocidad de 0.2°/min, pasos de 0.02. La determinación de las fases presentes en cada una de las probetas de arcilla cocidas, se realizó mediante la identificación de los diferentes picos presentes en los difractogramas obtenidos, usando el

software PANalytical HighScore plus y la base de datos PDF4 del programa X Powder.

Fotografía 14 Extractos pruebas TCLP, (a) probetas cocidas a 1120°C, (b) probetas cocidas a 1190°C.



2.4 Proceso de Hidrometalurgia

El objetivo fundamental por el cual se quiso evaluar este proceso fue determinar si utilizando un medio ácido y específicamente H_2SO_4 (este es un ácido muy usado en los diferentes baños del proceso de cromado), es factible extraer o recuperar los metales Cu, Ni y Cr (son los que se encuentran en mayor cantidad, los de mayor valor económico y son los que le confieren el carácter tóxico al lodo), para su posible reciclaje o reutilización en algún otro proceso. Inicialmente se quiso ver si el tamaño de la partícula del lodo presentaba alguna incidencia en la eficiencia del proceso de extracción bajo las condiciones establecidas en el párrafo anterior. Por lo tanto el lodo seco fue pasado por un molino de mandíbulas con la finalidad de disminuir su tamaño, luego se procedió a hacer la separación del lodo en diferentes tamaños de partículas tamizándolo por mallas de 2 mm, 0,500 mm y 0,125 mm. De la anterior separación se tomaron los siguientes rangos de tamaños de partículas <0,125 mm, entre 125 y 0,500 mm y

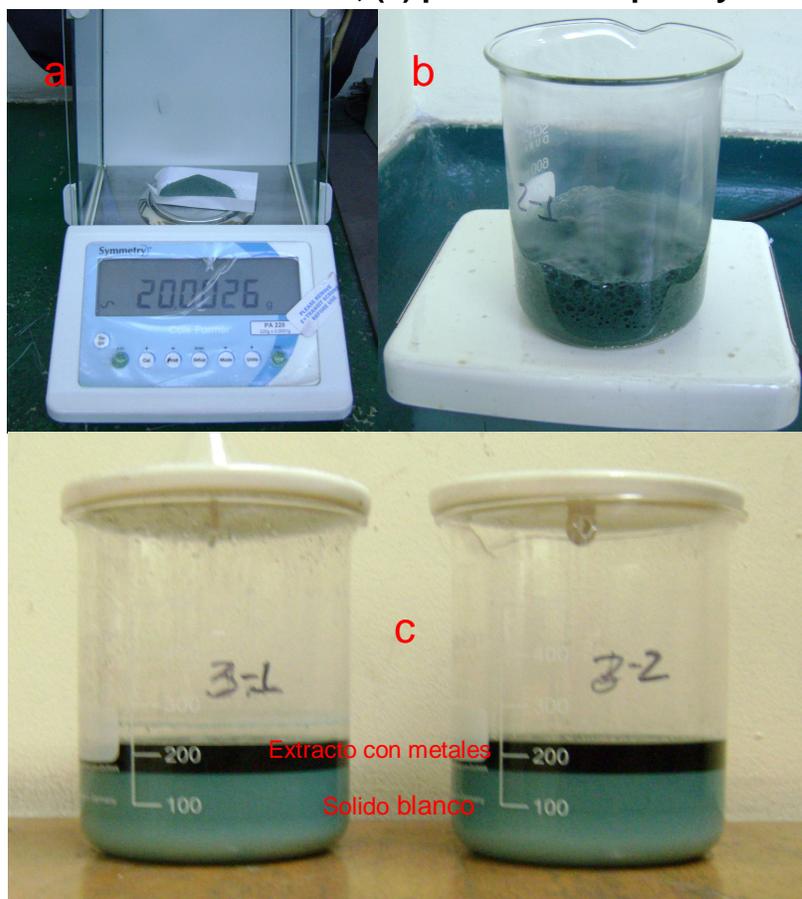
entre 0,500 y 2 mm, a los anteriores tres rangos se les practicaron los correspondientes análisis y procedimientos por duplicado.

De los diferentes tamaños de partículas se pesaron 20 g de lodo en una balanza analítica marca Symmetry con división de escala de 0,1 mg y capacidad máxima de 220 g (fotografía 15a), el lodo fue transferido cuantitativamente a un vaso de precipitados de 500 mL, allí se le adicionaron lentamente 200 mL de ácido sulfúrico 1:1 reactivo analítico, durante este proceso se percibió la generación de calor y efervescencia durante la mezcla (fotografía 15b), esta efervescencia es un indicativo de la presencia de carbonatos en la muestra. La mezcla fue colocada sobre una placa de agitación magnética, en la cual se dejó la mezcla durante 24 horas con agitación constante. Pasado el tiempo se retiró el Erlenmeyer de la placa de agitación y se dejó en reposo la mezcla, esto con el fin de permitir la decantación y separación de un sólido blanco insoluble que se pudiese observar y el extracto ácido con los metales (fotografía 15c).

Luego de dejar la mezcla en reposo para el proceso de decantación por 24 horas, se procedió a hacer la separación de las fases sólida y líquida por medio de la filtración, en esta etapa de filtrado se usó papel filtro grado 3 con tamaño medio de poro de 11 μm . En un balón aforado de 1000 mL, se colocó un embudo dentro del cual se ubica el papel filtro (fotografía 16a), se procedió a hacer pasar el líquido sobrenadante por el papel filtro (se puede observar que este proceso es bastante lento), después una mezcla sólido líquido y finalmente un sólido de color blanco. Se hicieron varios lavados con agua destilada del vaso de precipitados, cuyas aguas se hacen pasar por el papel filtro, el residuo blanco también es lavado con abundante agua destilada (fotografía 16b). Posteriormente se retiró el papel filtro con el sólido y se procedió a aforar hasta volumen con agua destilada el balón de 1000 mL.

El papel filtro junto con el residuo blanco se colocó sobre un vidrio de reloj, el cual fue puesto dentro de un horno a 110°C para ser secado, el tiempo que duró en secado el material fue hasta cuando el peso del mismo se mantuvo constante; a continuación se pasó el papel filtro al desecador donde se dejó enfriar a temperatura ambiente para luego ser pesado y así poder cuantificar a que porcentaje en peso equivale del total de lodo. Finalmente a este residuo se le realizó análisis y caracterización cristalográfica por DRX; las condiciones de funcionamiento del equipo para la obtención de las medidas fueron: Intensidad de 30 mA, voltaje de 40 kV, intervalo típico de 2θ de 20 a 110°, velocidad de 0.2°/min, pasos de 0.02. Lo anterior para saber sus características y así poder pensar qué se podría hacer con él.

Fotografía 15 Proceso inicial para la extracción de los metales contenidos en el lodo, (a) pesaje en la balanza analítica, (b) adición de ácido sulfúrico con muestras de efervescencia, (c) proceso de reposo y decantación.



Fotografía 16 Proceso de separación de las fases sólida y líquida, (a) proceso de filtrado, (b) proceso de lavado.



Continuando con el extracto contenido en el balón aforado, era evidente que los contenidos de los metales Cu, Ni y Cr se encontraban en concentraciones tal que su cuantificación no se podía hacer directa de ésta, motivo por el cual hubo que

hacer una dilución tomando una alícuota de 1 mL y se diluyó a 1000 mL en un balón aforado (fotografía 17), a esta solución se le realizó la determinación de los contenidos de los metales Cu, Ni y Cr por adsorción atómica en el mismo equipo en que se cuantificaron los metales del lodo. Con estos valores y los de los metales contenidos en el lodo inicialmente, se determinó cuál fue la eficiencia de extracción del método bajo las condiciones aplicadas.

Luego de haber determinado cuál fue la eficiencia del método aplicado en la extracción de los metales de interés, la pregunta fue ¿Qué hacer con dichos extractos?. Porque evidentemente esto no se podía dejar así, no se puede dar solución a un problema generando otro u otros que representen un mayor riesgo para la salud y/o el medioambiente. Por tal motivo y conociendo que los metales de interés se precipitan como hidróxidos cuando estos se encuentran en solución a pH básicos, se realizaron pruebas modificando el pH de la solución pasando de un medio ácido, donde los metales están totalmente solubles a uno bastante básico donde los mismos se precipitan como hidróxidos.

Teniendo en cuenta la premisa de no generar otro u otros productos que puedan ser más peligrosos para la salud y/o el medioambiente o generar otros que sean más difíciles de tratar; se prueban diferentes sustancias químicas que se usan para subir o incrementar el pH de la solución. Primero se prueba con una solución de Na_2CO_3 al 10%, este reactivo por estar en solución modifica muy bien el pH, pero se descartó porque al reaccionar con la solución ácida se genera CO_2 , compuesto que es muy bien conocido por ser uno de los mayores precursores del calentamiento global; además se debe tener en cuenta que ya en el proceso de extracción de los metales con ácido se aportó CO_2 a la atmósfera, por lo tanto no es justo generar más. Posteriormente se probó con dos reactivos sólidos CaCO_3 y $\text{Ca}(\text{OH})_2$, pero son descartados. Debido a su baja solubilidad estos no muestran significantes modificaciones en el pH de la solución, incluso después de usar grandes cantidades; lo que sí se pudo observar fue la formación de una estructura gelatinosa que al dejarla en reposo se decanta dejando ver la separación de dos fases, son los mismos problemas que presentan estas sustancias en el tratamiento de las aguas residuales.

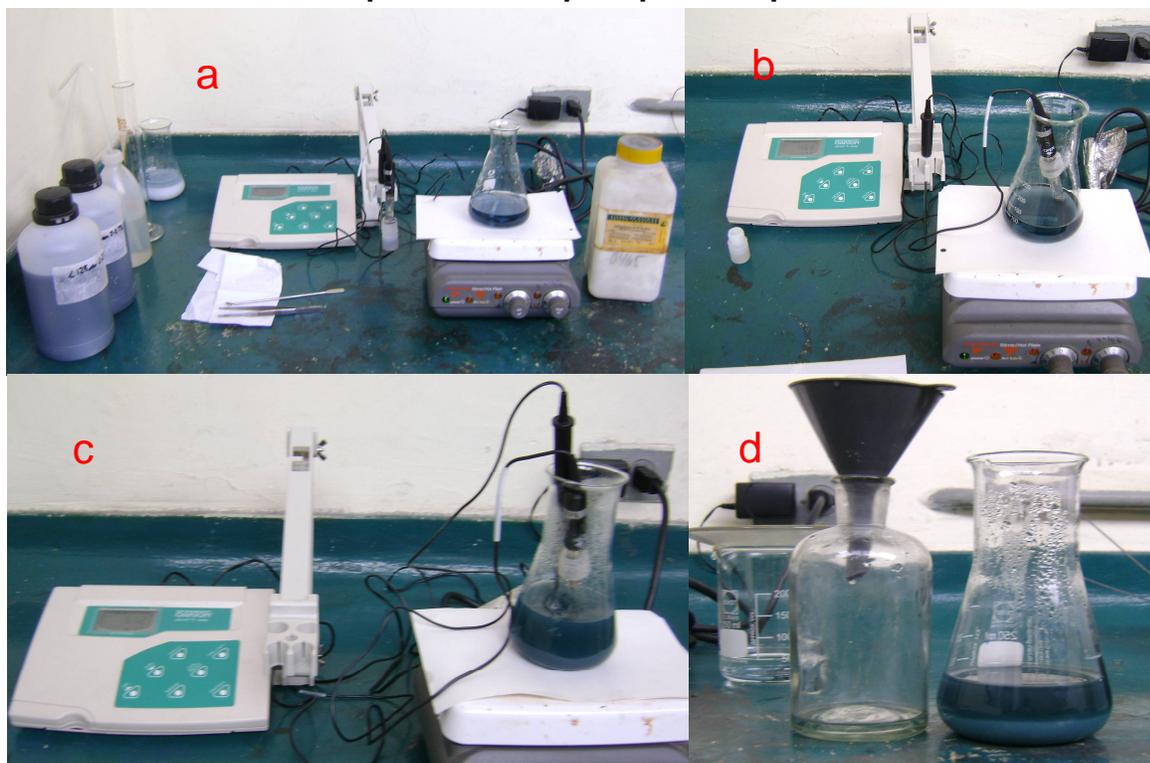
Finalmente se probó con una solución de NaOH de 30 g/100 mL (fotografía 18a), con este último reactivo se consiguieron buenos resultados, modificó rápidamente el pH de la solución y lo más importante no generó precipitados diferentes a los de los metales de interés; por tal motivo fue el escogido para realizar el trabajo experimental. A continuación se describe con mayor detalle el procedimiento seguido para el desarrollo de este proceso.

Fotografía 17 Comparativo entre la solución de extracción y una dilución.

Como ya se habían cuantificado los metales extraídos en el proceso y los resultados no mostraron grandes discrepancias entre las diferentes muestras, se tomó una correspondiente a cada tamaño de partícula, para realizar el proceso.

De la solución de donde se extrajeron los metales de interés se tomaron 100 mL, esta fue transferida a un Erlenmeyer de 250 ml, el Erlenmeyer con la solución fue colocado sobre una placa de agitación magnética, mediante el monitoreo continuo de un pHmetro (fotografía 18b) y con agitación constante se hicieron adiciones lentas de NaOH al 30% m/v, durante este proceso se pudo observar que la reacción entre la solución acida y el hidróxido fue exotérmica, ya que la temperatura de la mezcla subió hasta los 45°C. Cuando el pHmetro supero el valor de pH 5 se pudo observar la aparición de una turbiedad en la solución, esta se convirtió en un primer precipitado (fotografía 18c), en este punto se detuvo la adición de soda, se retiró el Erlenmeyer de la agitación y se dejó en reposo, luego de un tiempo se observó que decantó un sólido el cual fue separado por filtración (fotografía 18d).

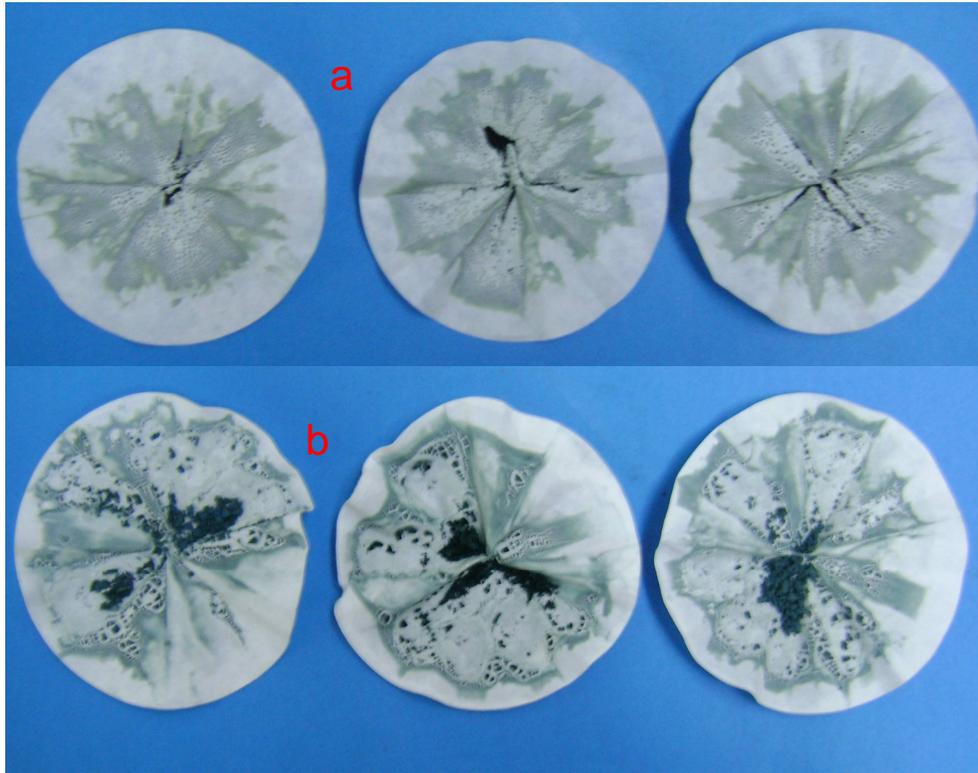
Fotografía 18 Pruebas para el proceso de separación de los metales por modificación del pH, (a) prueba de diferentes reactivos, (b) monitoreo cambio del pH, (c) aparición del primer precipitado pH5, (d) proceso de separación del precipitado a pH5.



El residuo sólido de apariencia gelatinosa fue lavado con abundante agua destilada, dichas aguas fueron colectadas junto con la solución separada, la cual fue de un color verde intenso. El papel filtro con el sólido gelatinoso de color verde fueron colocados en un vidrio de reloj, el cual fue llevado a un horno de secado a 110°C hasta peso constante. El papel filtro y el sólido fueron sacados del horno, puestos en un desecador, cuando alcanzaron la temperatura ambiente fueron pesado para su posterior cuantificación y caracterización (fotografía 19a). A la solución de color verde que quedó del paso anterior, bajo las mismas condiciones de agitación y control de pH se le continuó adicionando NaOH; desde las primeras adiciones se observó la formación de un precipitado, el pH se subió hasta 10, punto en el que se detuvo la adición de NaOH, fue retirada la agitación y se dejó en reposo la mezcla para la decantación del sólido (fotografía 20), el cual fue separado por filtración. El residuo sólido gelatinoso y el filtro fueron lavados con abundante agua destilada, las aguas de lavado y las separadas fueron colectadas en un recipiente, para posteriormente ser cuantificadas, caracterizadas y destiladas. El sólido gelatinoso de color azul fue secado en un

horno a 110°C hasta peso constante, el papel filtro y el sólido fueron sacados del horno, puestos en un desecador, cuando alcanzaron la temperatura ambiente fueron pesado para su posterior cuantificación y caracterización (fotografía 19b).

Fotografía 19 Residuos secos separados en las pruebas modifico el pH, (a) pH 5, (b) pH 10.



Los residuos sólidos que contienen los metales que fueron separados durante los diferentes pasos del proceso, o sea, residuos a pH 5 y residuos a pH 10 (fotografía 21a), fueron cuantificados y divididos en dos partes, a una parte se le hizo digestión ácida con ácido nítrico concentrado analítico (fotografía 21b) y se le determinaron los contenidos de los metales de interés por absorción atómica, tal y como se hizo con el lodo original, se siguieron exactamente los mismos pasos: peso de la muestra, digestión ácida, aforo en matraces, dilución y cuantificación de metales. Con los anteriores resultados se determinó cuanto de los metales de interés fueron extraídos en cada uno de los pasos del proceso y si la precipitación selectiva fue un buen proceso de separación.

Durante todo el procedimiento adelantado para evaluar el proceso de la hidrometalurgia se generaron una serie de residuos líquidos como lo son: las aguas que quedaron después de la precipitación y separación de los metales, y

las de lavado de cada uno de los precipitados. Estos líquidos fueron colectados en un recipiente, visualmente son translúcidos (fotografía 22).

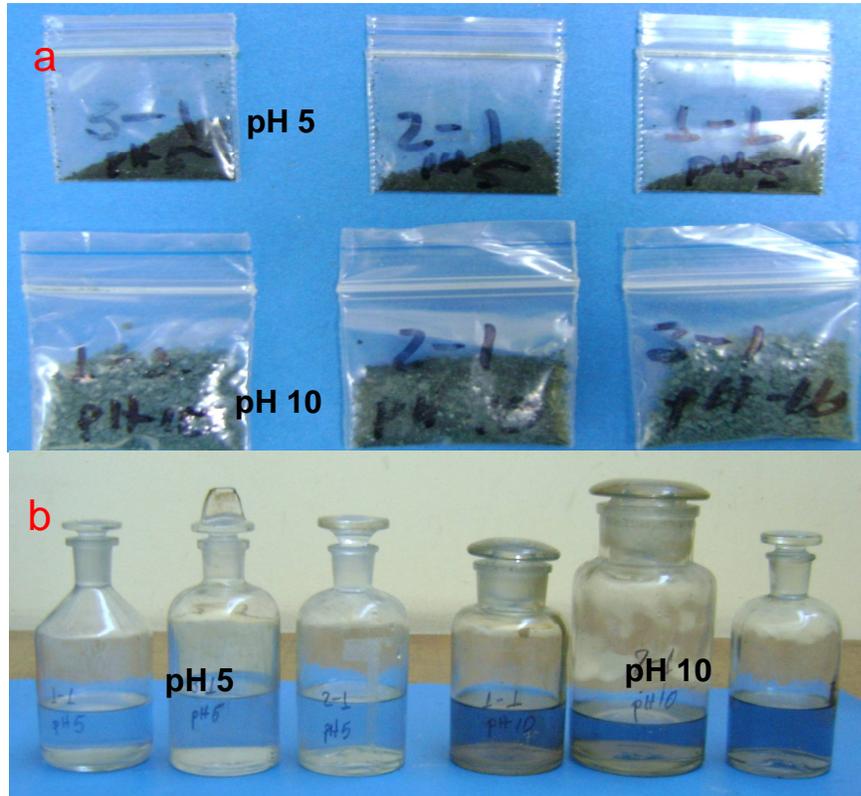
Fotografía 20 Formación y decantación del precipitado a pH 10.



En este punto es importante recordar la premisa de este trabajo “no se puede dar solución a un problema generando otro u otros que representen un mayor riesgo para la salud y/o el medioambiente” Por tal motivo se debieron cuantificar y caracterizar los residuos líquidos colectados durante este proceso, a fin de saber que se puede hacer con ellos. Para determinar cuál fue la cantidad de residuos líquidos que se generó durante el proceso, se midieron con una probeta lo que había contenido en cada uno de los recipientes (recordemos que inicialmente se tomaron 100 mL de muestra). Para sus características químicas se le midieron a los residuos líquidos pH, conductividad y los contenidos de metales Cu, Ni y Cr por absorción atómica. Con los anteriores resultados se pudo hacer una idea de si el proceso fue efectivo en lo que concierne a la recuperación de los metales y si estos líquidos podían ser vertidos sin que representen algún peligro para la salud y/o el medio ambiente.

Como los resultados mostraron altos valores de pH y conductividad eléctrica, lo cual era un indicativo de la presencia de altos contenidos de sales, se decidió hacer una separación de las sales y el líquido mediante un proceso de destilación (fotografía 23a). Proceso en el cual los residuos fueron calentados, el líquido embulló y se evaporó, mientras tanto el sólido fue quedando en el fondo del recipiente que lo contenía, el vapor al llegar al condensador nuevamente se volvió líquido para ser colectado en un nuevo recipiente. A el líquido condensado nuevamente se le midieron el pH, la conductividad eléctrica y los contenidos de Cu, Ni y Cr por absorción atómica.

Fotografía 21 Cuantificación de los metales precipitados a los diferentes pH's (a) Precipitados sólidos, (b) muestras digeridas en medio ácido.



Fotografía 22 Residuos líquidos colectados durante el desarrollo de todo el proceso de la hidrometalurgia.

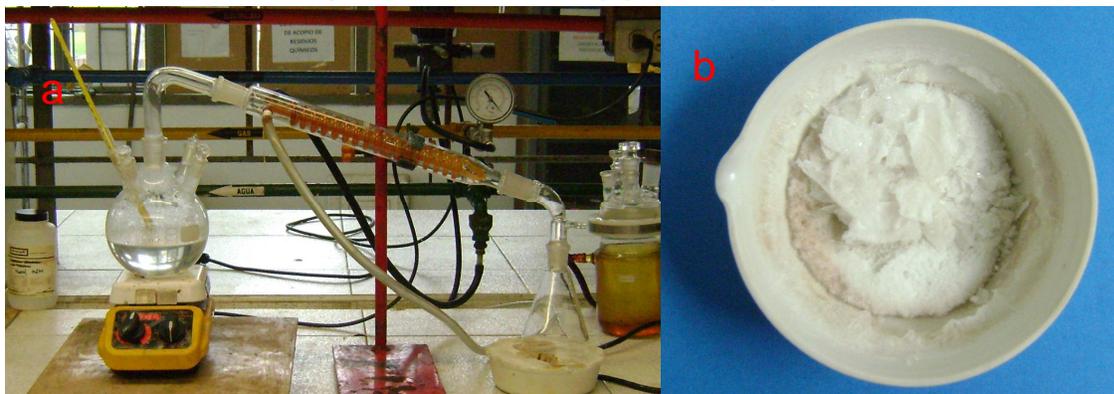


Las sales que quedaron en el fondo del recipiente fueron retiradas del mismo, se transfirieron a una capsula de porcelana, la cual fue colocada en una estufa a

110°C para que la sal se acabara de secar (fotografía 23b). Cuando el peso en la capsula fue constante se retiró de la estufa de calentamiento, se depositó en el desecador donde se dejó que se enfriara a temperatura ambiente, se pesó para cuantificar cuanta sal se formó y finalmente se envía para ser caracterizada químicamente por las técnicas semicuantitativa de espectroscopia de dispersión de electrones (EDAX) y caracterización cristalográfica por DRX; las condiciones de funcionamiento del equipo para la obtención de las medidas fueron: Intensidad de 30 mA, voltaje de 40 kV, intervalo típico de 2θ de 10 a 80°, velocidad de 0.2°/min, pasos de 0.02. Esto con la finalidad de saber qué tipo o tipos de sales se formaron y así determinar qué hacer con ellas.

La última prueba que se realizó con el fin de dar una idea de un posible uso de los metales extraídos del lodo, fue precipitar todos los metales a pH 10, ya no fraccionado. Separarlos, lavarlos, secarlos y cuantificarlos. Los metales extraídos fueron colocados en una capsula de porcelana, luego se calcinaron en una mufla a 580°C por 5 hora, pasado este tiempo el residuo calcinado fue dejado enfriar y pesado nuevamente.

Fotografía 23 Proceso de destilación de los residuos líquidos colectados, (a) montaje de destilación, (b) sales separadas.

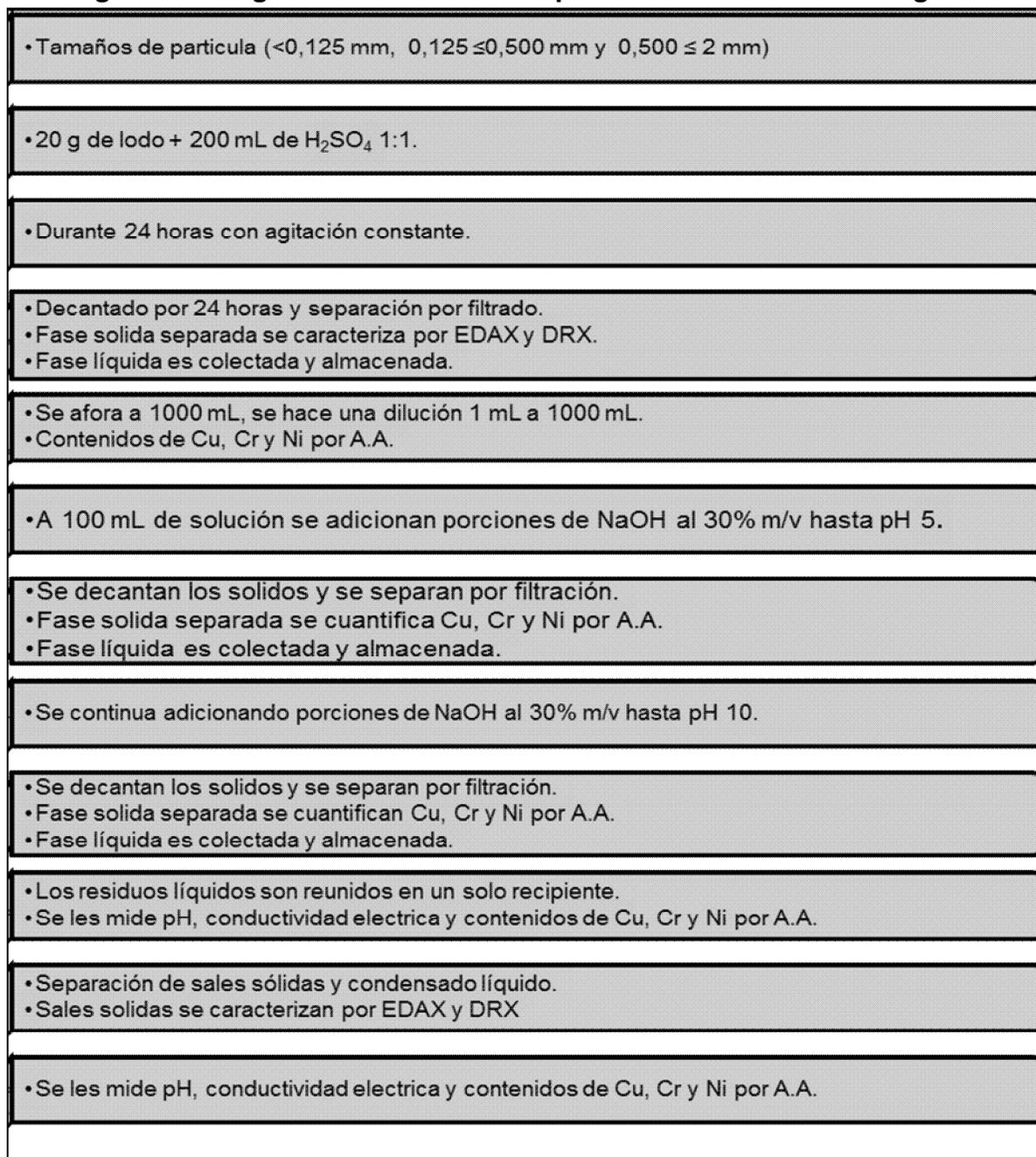


El sólido calcinado fue usado como pigmento en la coloración de dos clases de esmaltes cerámicos, uno brillante y otro satinado. Para lo cual fueron tomados dichos esmaltes ya preparados; se les adiciona el 1% en peso del residuo calcinado, teniendo en cuenta el esmalte seco (fotografía 24a).

Con el fin de evaluar la incidencia del residuo en el esmalte, se hizo la aplicación usando un patín doble de 0,4 mm, en uno de los orificios se adicionó el esmalte pigmentado y en el otro esmalte sin pigmentar (fotografías 24b y c). Posterior a la aplicación las muestras fueron cocidas en el horno piloto a una temperatura de 1170°C y ciclo de 30 minutos (fotografía 24d).

Con la finalidad de que el proceso anteriormente detallado sea más entendible, en la figura 2.3, se presenta un diagrama con el resumen de los pasos realizados.

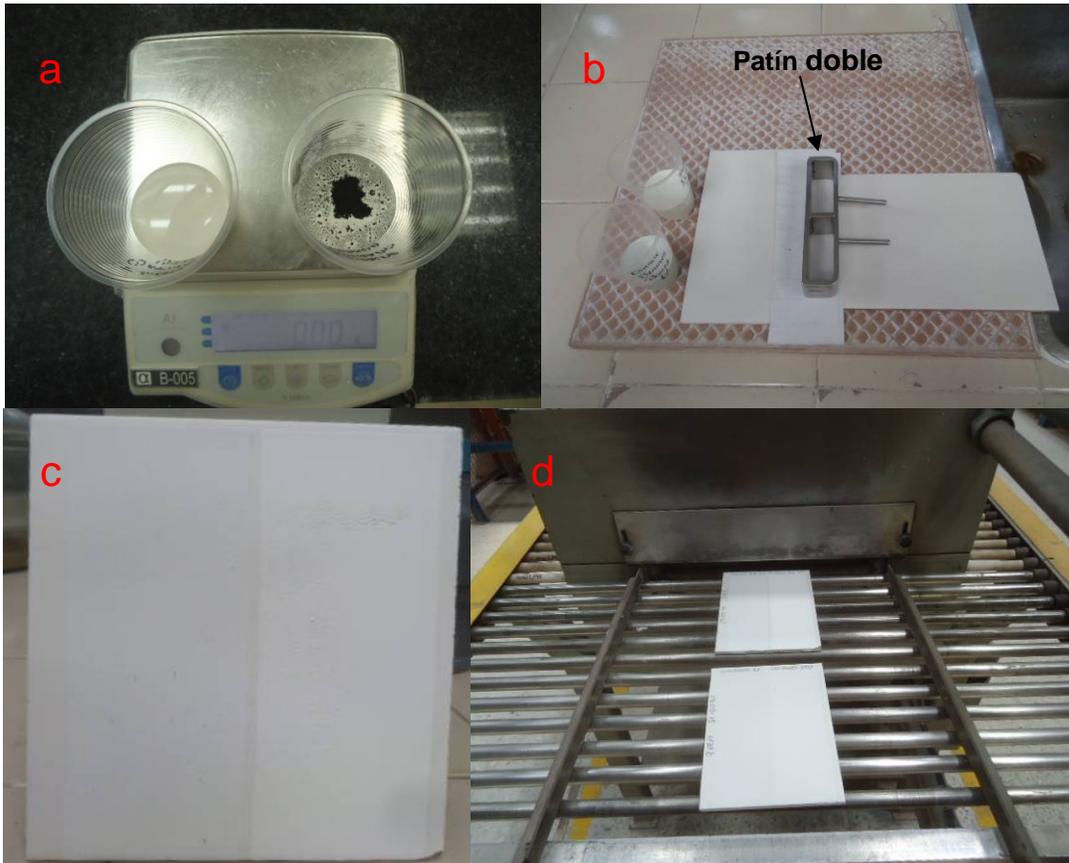
Figura 2.3 Diagrama de resumen del proceso de la hidrometalurgia.



2.5 Proceso de Pirometalurgia

El principal objetivo de evaluar este proceso fue el de determinar bajo unas condiciones dadas que tanto de los metales contenidos en el lodo, podían ser transferidos al metal base, sin que esto implicara alguna o la más mínima modificación posible de los procesos ya existentes.

Fotografía 24 Proceso propuesto para dar uso a los metales precipitados, (a) coloración de los esmaltes cerámicos, (b) aplicación del esmalte, (c) muestra con aplicación, (d) cocción de la muestra.



La prueba piloto realizada arrojó resultados que son prometedores, donde se vio que hubo una buena integración de los metales del lodo al metal base. Estos buenos resultados se vieron empañados debido a que durante la prueba se observó que el crisol puesto en el horno se perforó. Este último hecho lo que hizo fue generar cierta desconfianza para volver a repetir la prueba bajo las mismas condiciones, ya que esto podía generar un riesgo que desembocara en un accidente en el laboratorio de fundición. Por tal motivo hubo que buscar procesos

alternos que permitieran evaluar la integración de los metales contenidos en el lodo, en el metal base sin necesidad de hacerlo dentro del horno de inducción.

El primer método fue intentar elaborar una fundición nodular; en el horno de inducción fue fundido 4500 g de acero A36, se le adicionaron 200 g de ferrosilicio y 150 g de grafito; mientras tanto en un crisol externo se ponían 200 g de liga, luego esta se cubría con una capa de arena con CO_2 . Cuando el material dentro del horno estaba fundido y homogéneo se transfirió al crisol alistado (fotografía 25a).

Con una varilla se rompió la capa de arena y se permitió que se formaran los nódulos de grafito. En otro crisol se depositaron 150 g de lodo, sobre este se transfirió la fundición nodular preparada. Se pudo observar que al verter el metal líquido sobre el lodo este empieza a subir sobrenadando, además de empezar a saltar por fuera del crisol, depositándose alrededor del crisol (fotografía 25b flecha roja). En esta misma fotografía se hace evidente que no fue posible hacer que se integrara el lodo al metal fundido. Por lo anteriormente expresado se descarta este proceso.

En la búsqueda de métodos alternativos se decidió hacer una prueba pero esta vez usando el lodo como si fuera el ligante para conseguir la fundición nodular. Al romper la capa de arena con CO_2 , ocurrió que el lodo subió a la superficie del metal fundido y quedó sobrenadando en él, tal como ocurrió en el caso anterior.

Teniendo en cuenta lo sucedido en los procesos anteriores y con el fin de al menos evitar que el lodo saliera del crisol, se decidió calcinarlo a 1000°C . Lo anterior fue realizado para descomponer el CaCO_3 presente en el lodo, el cual al descomponerse forma CaO y CO_2 gaseoso [48], que al salir hizo que el lodo saltara del crisol. De igual manera para tratar de dar mayor densidad al material fueron prensadas probetas del lodo calcinado a una presión de cuatro toneladas (fotografía 26a). Las probetas fueron dejadas en un horno a 120°C por dos horas antes de ser usadas.

Para llevar a cabo el proceso fue fundido acero A36 en el horno de inducción, mientras tanto en un crisol fueron depositadas las probetas prensadas, luego del que el metal estuvo fundido este fue descargado del horno, para posteriormente verterse en el crisol que contenía el lodo prensado, con una varilla se intentó homogenizar el material. Se pudo observar que esta vez no hubo salpicadura del lodo y que este se tomó un tiempo para subir a la superficie del metal líquido, aparentemente hubo una buena integración. Finalmente el metal fue vertido en un

molde de arena (fotografía 26b). Cuando el material se enfrió se sacaron las probetas para hacer cortes y realizarle análisis de composición química por espectrometría de emisión óptica, en un espectrómetro de emisión atómica por arco y chispa marca BAIRD modelo DV4 y análisis metalográfico.

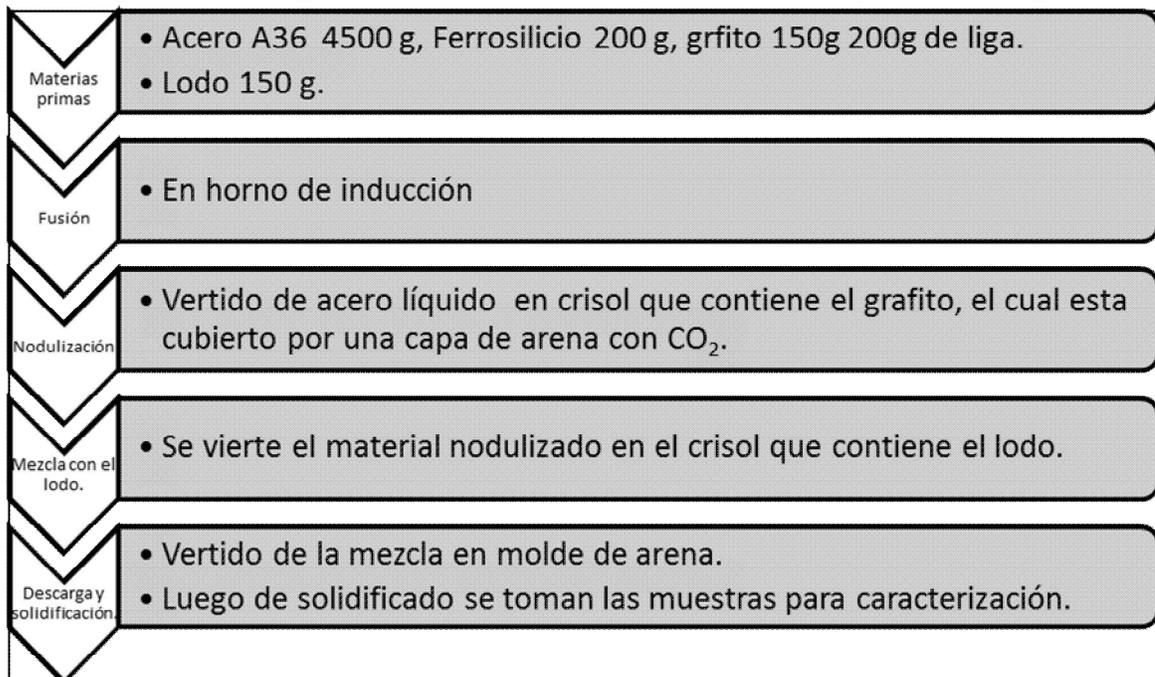
Fotografía 25 Proceso alterno realizado para evaluar el proceso de pirometalurgia, (a) fundición del metal, (b) agitación y homogenización del lodo en el metal líquido.



Fotografía 26 (a) Probetas de lodo calcinado, prensado y seco, (b) metal vertido en molde de arena.



Con la finalidad de que el proceso anteriormente detallado sea más entendible, en la figura 2.4, se presenta un diagrama con el resumen de los pasos realizados.

Figura 2.4 Diagrama de resumen del proceso de la pirometalúrgia.

3.Resultados

En el actual capitulo se presentan los resultados que se obtuvieron de las pruebas y análisis realizados a las muestras que se usaron en los diferentes procesos evaluados; cuyo procedimiento se discutió en el capítulo anterior.

3.1 Caracterización del lodo

Al ser un residuo complejo era importante determinar cuáles eran las especies químicas presentes en él. Por tal motivo este se caracterizó químicamente por la técnica semicuantitativa de fluorescencia de rayos X, tabla 3.1.

Tabla 3.1 Composición química del lodo por la técnica de FRX*.

Elemento	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Sr	Sn	Pb	S	Resto
Porcentaje en el lodo	0,07	18,11	12,71	0,08	0,26	4,71	5,85	0,24	0,03	0,32	0,04	1,18	56,40

*Esta técnica no cuantifica elementos con número atómico menor a 8 uma.

Como se puede observar en la tabla 3.1 los elementos químicos de mayor presencia en el lodo fueron: Ca 18,11%, Cr 12,71%, Cu 5,85% y Ni 4,71%. De los anteriores resultados los metales Cr, Ni y Cu son los de mayor interés en esta investigación, algunos por su fuerte toxicidad (Cr) y otros por su valor económico (Ni y Cu). Teniendo en cuenta los resultados anteriores, se confirman los contenidos de los mismos en el lodo, por el método cuantitativo de absorción atómica de llama después de una digestión acida con HNO₃, tabla 3.2.

Tabla 3.2 Composición química del lodo por la técnica de AA.

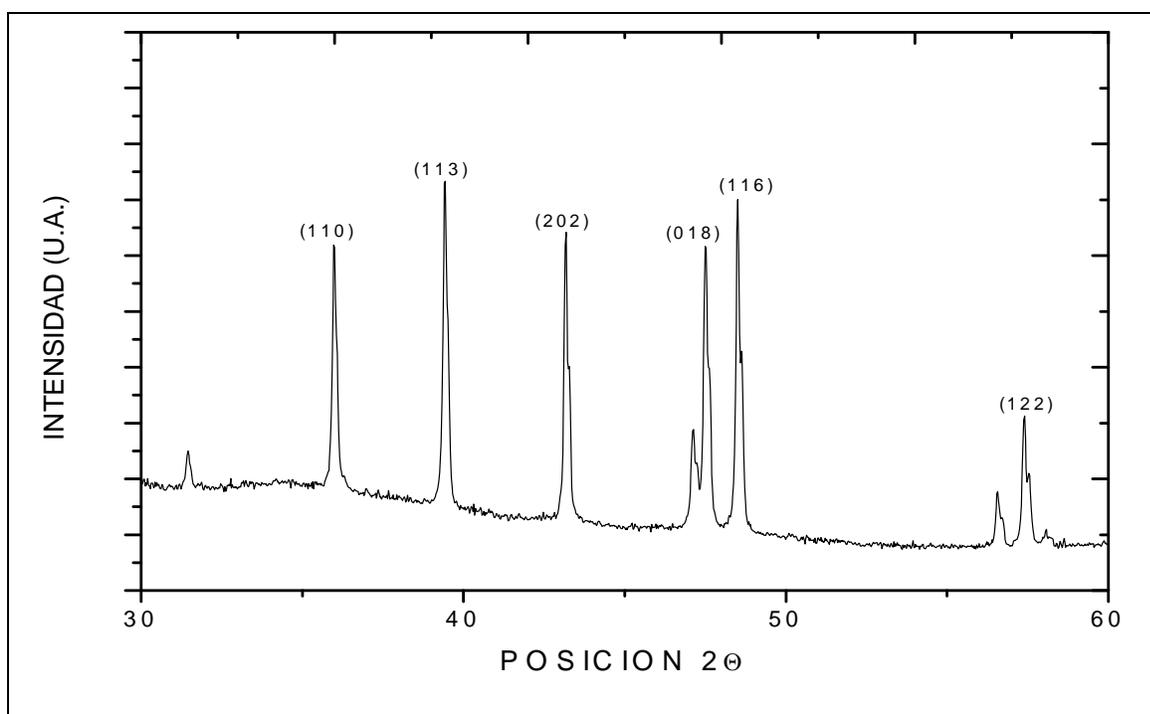
Elemento	Cr	Cu	Ni	Ca	Resto
Porcentaje en el lodo	13,65%	5,03%	4,24%	16,91%	60,17%

En los resultados mostrados por la tabla 3.2 se confirmó que los contenidos de los metales Ca 16,91%, Cr 13,65%, Cu 5,03% y Ni 4,24%, son muy cercanos a los obtenidos por FRX tabla 3.1. De ahora en adelante estos serán los valores a tener en cuenta para cualquier cálculo que se deba hacer.

Con respecto al análisis de DRX realizado al lodo y cuyo resultado se muestra en la gráfica 3.1; allí se puede ver que la única fase cristalina presente es la calcita (CaCO_3), según los patrones ICDD con calidad star, que se encuentran en la base de datos PDF4, tal y como se describe a continuación:

- Calcita, CaCO_3 patrón de referencia 00-005-0586.

Gráfica 3.1 Patrón de difracción del lodo.



Adicional a la composición química, al lodo se le realizó pruebas de pérdidas por calcinación a diferentes temperaturas, cuya finalidad era determinar el comportamiento del mismo frente al aumento de la temperatura, tabla 3.3.

La tabla 3.3 muestra que hasta los 550°C el lodo pierde el 24,52% de su peso; esta pérdida se puede relacionar con la descomposición de materia orgánica presente en la muestra y a la salida del agua ligada. De 800°C en adelante hasta 1100°C se puede apreciar que la pérdida es algo más del 33%. La diferencia que se presenta entre las pérdidas en peso a los 550°C y las demás temperaturas, se

puede asociar a la presencia del CaCO_3 en el lodo; ya que este se descompone alrededor de estas temperaturas en CaO y CO_2 . Hay que recordar que aparte de los altos contenidos de Ca en el lodo, al añadirle ácido este hizo efervescencia, lo cual también es un indicativo de la presencia del carbonato en la muestra.

Tabla 3.3 Pérdidas por calcinación a diferentes temperaturas.

Temperatura	Muestra inicial (g)	Muestra final (g)	Pérdidas por calcinación (%)
550°C	5,3481	4,0368	24,52
800°C	50,0974	33,4614	33,21
1000°C	10,3292	6,8514	33,67
1100°C	10,3300	6,8298	33,88

3.2 Resultados estabilización/solidificación

A continuación se presentan los resultados de las diferentes pruebas realizadas en la evaluación del proceso de Estabilización/Solidificación.

3.2.1 Distribución granulométrica

Caracterizar la distribución granulométrica de un polvo que va a ser compactado es muy importante, debido a que si ésta varía, el empaquetamiento de las partículas también varía y por consiguiente algunas propiedades del producto final, como por ejemplo; porosidad, absorción, resistencia mecánica etc. En un análisis distribución granulométrica se pueden reportar los datos como un gráfico acumulativo de masa que representa la fracción más gruesa o más fina que un tamaño específico [47], o como un histograma de la fracción de masa retenido en la malla, frente al tamaño de la malla y por lo tanto una indicación del tamaño de la partícula. En la figura 3.1 se pueden ver los resultados del análisis de distribución granulométrica de las diferentes dosificaciones y el lodo, tanto en fracción acumulativa más fina, como en histograma de la fracción en masa.

En el caso de la curva acumulativa más fina, la forma de interpretar los datos es: el punto donde se interceptan el valor del diámetro (μm) de la malla ubicado en el eje X (Diameter), con el valor del porcentaje acumulativo ubicado en el eje Y (Q3); se lee como el tanto por ciento en peso de la muestra presenta un diámetro inferior al tamaño de partícula observado, por ejemplo: el 95% de la muestra

presenta un tamaño de partícula inferior a 100 μm . Otra forma de interpretarlos es la fracción de la distribución en un intervalo de tamaño de particular interés (d_{10} , d_{50} o d_{90}), que se lee como el tamaño de partícula del 10%, 50% o 90% de la muestra. Por ejemplo el 50% de la muestra tiene un tamaño de partícula inferior a 12 μm . para el caso de las dosificaciones y el lodo, y con el fin de poder hacer comparaciones, estos resultados se muestran en la tabla 3.4.

Figura 3.1 Resultados análisis distribución granulométrica de las diferentes dosificaciones y el lodo.

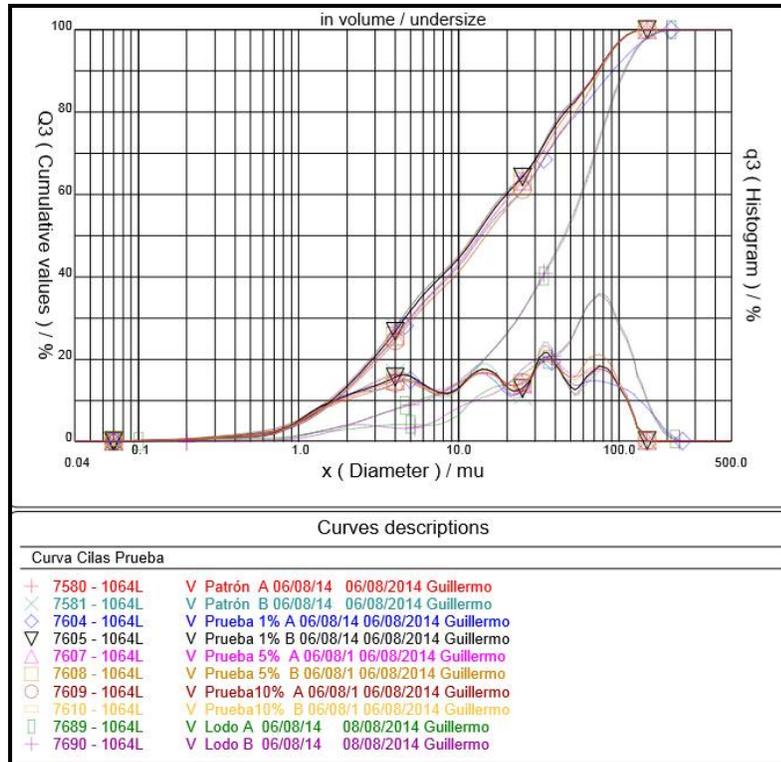


Tabla 3.4 Tamaño de partícula (μm) de las fracciones d_{10} , d_{50} y d_{90} de las dosificaciones y el lodo.

DOSIFICACIÓN*		D10	D50	D90
0%	A	1,52	12,37	73,42
	B	1,55	12,52	73,86
1%	A	1,60	12,68	73,88
	B	1,67	13,61	91,56
5%	A	1,66	13,39	73,27
	B	1,66	13,55	73,85
10%	A	1,70	14,76	76,77
	B	1,68	14,60	75,77
LODO		5,56	46,22	109,29

*Nota: A y B corresponden a los duplicados de cada una de las dosificaciones.

En la tabla 3.4 se puede observar que la distribución granulométrica del lodo es la que presenta los mayores valores; motivo por el cual a medida que se incrementó el porcentaje de lodo adicionado a las dosificaciones, se puede ver un ligero corrimiento hacia valores más altos en los tamaños de partícula de las fracciones d10, d50 y d90.

3.2.2 Plasticidad

En la tabla 3.5 se puede observar que con el aumento en las proporciones del lodo adicionado a la arcilla la plasticidad de la dosificación sufre un ligero aumento, lo que indica que el lodo aporta cierto grado de plasticidad a la pasta.

Tabla 3.5 Resultados de la medición de la plasticidad (% H₂O).

Dosificación*		Plasticidad % H ₂ O
PTN	A	20,17
	B	20,20
1%	A	20,32
	B	20,28
5%	A	20,84
	B	20,75
10%	A	21,65
	B	21,68

*Nota: A y B corresponden a los duplicados de cada una de las dosificaciones.

3.2.3 Pérdidas por calcinación

En la tabla 3.6 y la gráfica 3.2 se puede ver como a medida que se incrementó el porcentaje de lodo adicionado a las muestras, las pérdidas por calcinación también se incrementaron. Igualmente se puede ver que las pérdidas por calcinación de las muestras quemadas a 1190°C fueron ligeramente mayores que las quemadas a 1120°C; igualándose los valores por encima del 6% en pérdidas de las dos temperaturas de quema en las dosificaciones con el 10% de lodo.

3.2.4 Contracción

En la tabla 3.7 y la gráfica 3.3 se puede observar que la contracción de las probetas de las diferentes dosificaciones presentó una tendencia a incrementar a medida que se aumentó el porcentaje de lodo adicionado y la temperatura de calcinación. Es así que las muestras quemadas a 1190°C tuvieron una

contracción que varió en valores muy cercanos entre el 3,5% y el 4%; mientras que las quemadas a 1120°C tuvieron una contracción que varió en valores muy cercanos entre el 2% y el 2,5%. Se puede observar también cómo en las dosificaciones al 10% el valor de la contracción presentó una ligera tendencia a disminuir; en las probetas quemadas a 1120°C los valores de contracción fueron muy parecidos a los de la dosificación al 5%, y en las probetas quemadas a 1190°C fueron muy similares a los obtenidos en las probetas al 1%.

Tabla 3.6 Resultados de las pérdidas por calcinación (%).

DOSIFICACIÓN*		0%	1%	5%	10%
1120°C	A	3,77	4,37	5,29	6,32
		4,31	4,33	5,35	6,27
		3,78	4,32	5,13	6,34
		3,93	4,39	5,22	6,32
		3,82	4,32	5,14	6,31
	B	3,73	4,34	5,20	6,23
		3,74	4,48	5,17	6,34
		3,71	4,50	5,14	6,30
		3,75	4,52	5,19	6,35
		3,62	4,50	5,22	6,38
1190°C	A	4,15	4,37	5,29	6,32
		4,10	4,33	5,35	6,35
		4,07	4,32	5,13	6,24
		4,05	4,39	5,22	6,30
		4,11	4,32	5,14	6,22
	B	4,06	4,34	5,20	6,30
		4,02	4,48	5,17	6,33
		4,00	4,50	5,14	6,37
		4,00	4,52	5,19	6,32
		4,03	4,50	5,22	6,40

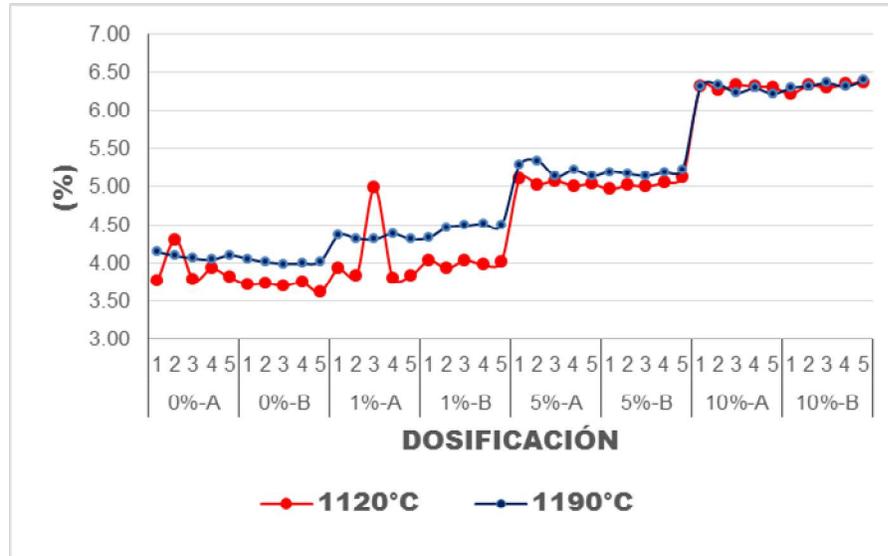
*Nota: A y B corresponden a los duplicados de cada una de las dosificaciones.

3.2.5 Absorción

La tabla 3.8 y la gráfica 3.4 muestran como la absorción de agua experimentada por las probetas de las diferentes dosificaciones, se hizo mayor a medida que se incrementó el porcentaje de lodo adicionado a la arcilla, de igual manera se hizo mayor en las probetas quemadas a menor temperatura 1120°C. En la gráfica 3.3 es evidente la fuerte pendiente marcada por la línea de tendencia de las probetas quemadas a 1190°C, dando un fuerte salto de casi 2 puntos porcentuales en las probetas adicionadas con el 10% de lodo, mostrando valores superiores al 10,5%, mientras que la anterior dosificación con el 5% de lodo dio un valor que está alrededor del 8,5%. Por otro lado en las probetas quemadas a 1120°C el valor obtenido en las probetas con 0%, 1% y 5% de lodo son idénticos, algo menos del

11% y se incrementan en casi 1 punto porcentual, algo menos del 12% en las probetas adicionadas con el 10% de lodo.

Gráfica 3.2 Comportamiento de las pérdidas por calcinación.



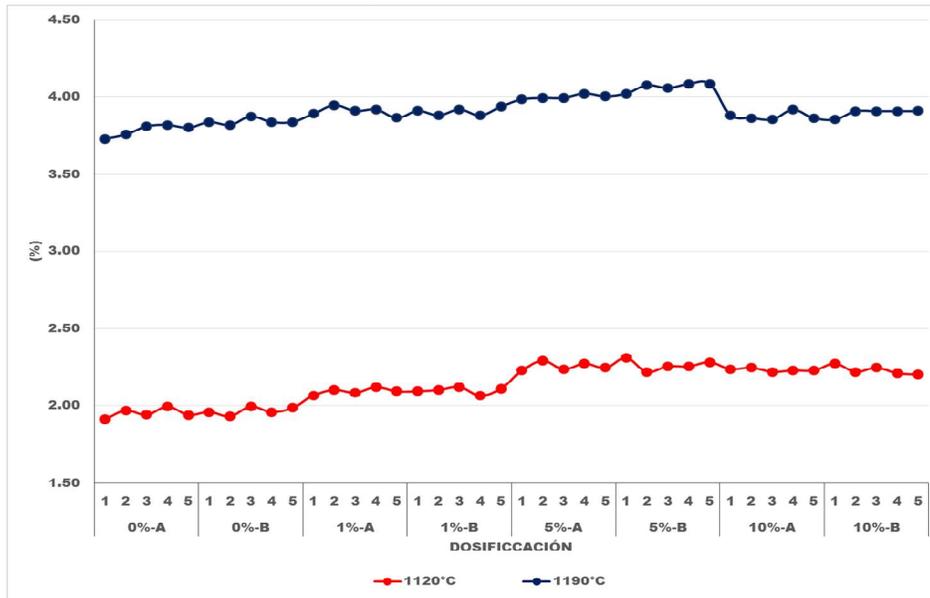
Nota: A y B son los duplicados de cada una de las dosificaciones, y los números del 1 al 5 son cada una de las cinco probetas que se usaron en la prueba.

Tabla 3.7 Resultados de la medición de la contracción (%).

DOSIFICACIÓN*		0%	1%	5%	10%
1120°C	A	1,91	2,07	2,23	2,24
		1,97	2,10	2,29	2,25
		1,94	2,08	2,24	2,22
		1,99	2,12	2,27	2,23
		1,94	2,09	2,25	2,23
	B	1,96	2,09	2,31	2,27
		1,93	2,10	2,22	2,22
		1,99	2,12	2,26	2,25
		1,96	2,07	2,26	2,21
		1,98	2,11	2,28	2,20
1190°	A	3,73	3,90	3,99	3,89
		3,76	3,95	3,99	3,87
		3,81	3,91	3,99	3,86
		3,82	3,92	4,02	3,92
		3,81	3,87	4,00	3,87
	B	3,84	3,91	4,02	3,86
		3,82	3,89	4,08	3,91
		3,88	3,92	4,06	3,91
		3,84	3,89	4,08	3,91
		3,84	3,94	4,09	3,91

*Nota: A y B corresponden a los duplicados de cada una de las dosificaciones.

Grafica 3.3 Comportamiento de la contracción.



Nota: A y B son los duplicados de cada una de las dosificaciones, y los números del 1 al 5 son cada una de las cinco probetas que se usaron en la prueba.

Tabla 3.8 Resultados de la medición de la absorción (%).

DOSIFICACIÓN*		0%	1%	5%	10%
1120°C	A	10,62	10,57	10,95	11,82
		10,87	10,57	10,97	11,64
		10,56	12,06	10,92	11,71
		10,89	10,55	10,73	11,87
		11,15	10,67	10,81	11,68
	B	10,86	10,64	10,93	11,84
		10,80	10,72	10,86	11,80
		10,79	10,80	10,78	11,61
		10,90	10,75	10,72	11,79
		11,08	10,85	10,98	11,90
1190°C	A	7,34	7,34	8,61	10,65
		7,21	7,19	8,88	10,60
		7,21	7,28	8,68	10,52
		7,42	7,42	8,72	10,71
		7,66	7,32	8,70	10,59
	B	7,40	7,50	8,68	10,55
		7,20	7,56	8,59	10,75
		7,42	7,58	8,56	10,91
		7,19	7,57	8,52	10,70
		7,25	7,75	8,31	10,78

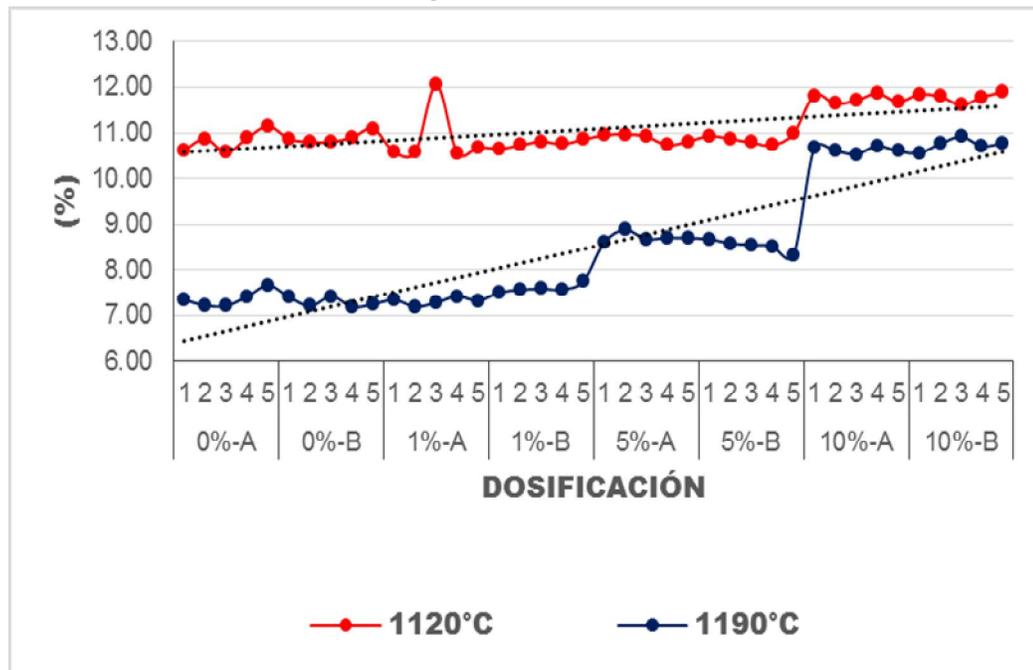
*Nota: A y B corresponden a los duplicados de cada una de las dosificaciones.

3.2.6 Fuerza de rotura

La tabla 3.9 y la gráfica 3.5 muestran el comportamiento de la fuerza de rotura expuesto por las probetas de las diferentes dosificaciones; en ellas se puede ver como al aumentar la temperatura de cocción la fuerza de rotura se incrementó, mostrando valores por encima de 190 kgf hasta los 204 kgf a 1190°C. Mientras que las cocidas a 1120°C dieron valores que oscilan entre los 120 kgf y los 170 kgf.

También se puede ver que las probetas quemadas a 1190°C presentaron una tendencia a disminuir su fuerza de rotura a medida que se incrementó el porcentaje de lodo adicionado a la arcilla. Es más, en las dosificaciones que se les adicionó el 10% de lodo, se presentaron los valores más bajos de la fuerza de rotura de todas las pruebas quemadas a esa temperatura. En el caso de las probetas quemadas a 1120°C se observa que los valores de fuerza de rotura se mantuvieron prácticamente constantes en todas las dosificaciones.

Gráfica 3.4 Comportamiento de la absorción.



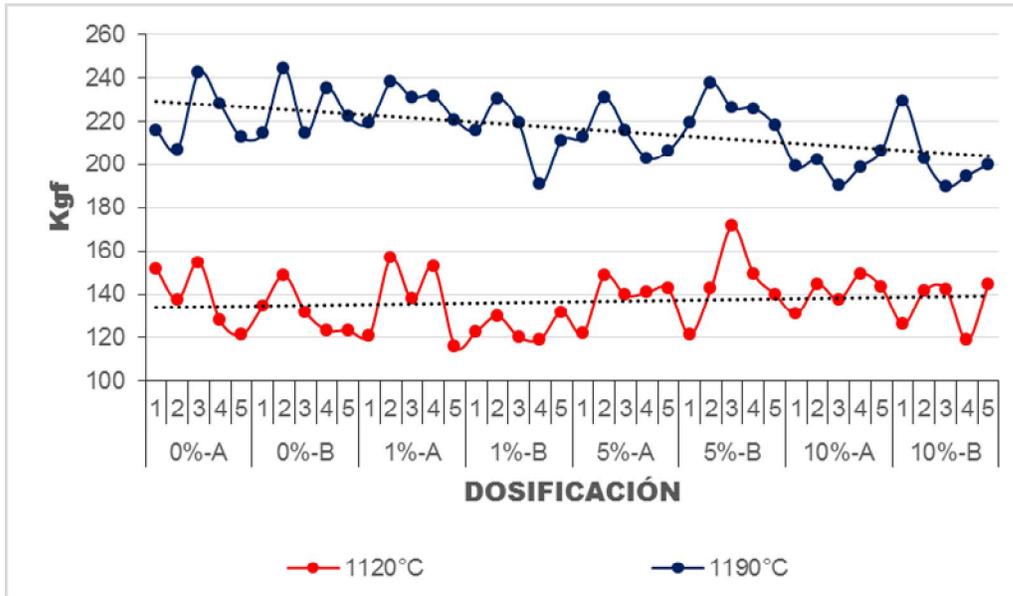
Nota: A y B son los duplicados de cada una de las dosificaciones, y los números del 1 al 5 son cada una de las cinco probetas que se usaron en la prueba.

Tabla 3.9 Resultados de la medición de la fuerza de rotura (kgf).

DOSIFICACIÓN*		0%	1%	5%	10%
1120°C	A	151,81	121,01	121,74	130,72
		137,54	156,67	148,33	144,16
		154,65	137,68	139,45	137,44
		127,63	152,74	140,63	149,26
		121,20	116,20	142,39	143,03
	B	134,25	122,67	121,30	125,96
		148,52	129,64	142,39	141,56
		131,60	120,27	171,43	142,29
		123,36	119,29	149,21	118,75
		123,36	131,50	139,89	144,45
1190°C	A	216,21	219,20	212,78	199,19
		207,24	238,24	231,22	202,38
		242,36	231,42	215,92	190,61
		228,18	232,10	203,21	198,95
		212,78	220,92	206,45	206,59
	B	214,59	215,92	219,30	229,70
		244,27	230,83	237,84	202,97
		214,69	219,35	226,37	189,92
		235,59	191,25	226,22	194,92
		222,15	211,33	218,03	200,27

*Nota: A y B corresponden a los duplicados de cada una de las dosificaciones.

Grafica 3.5 Comportamiento de la fuerza de rotura.



Nota: A y B son los duplicados de cada una de las dosificaciones, y los números del 1 al 5 son cada una de las cinco probetas que se usaron en la prueba.

3.2.7 Resistencia a la flexión

Como la resistencia a la flexión está íntimamente relacionada con los valores de la fuerza de rotura y de dimensiones de la probeta ensayada, en la tabla 3.10 y la gráfica 3.6 se puede ver que el comportamiento de esta propiedad técnica fue idéntica a la mostrada por la fuerza de rotura, donde a mayor temperatura de cocción mayor fue el valor de la resistencia a la flexión. También es evidente que a mayor cantidad de lodo adicionado la resistencia a la flexión presentó una tendencia a disminuir, pero esta se hace más marcada en las probetas cocidas a 1190°C similar al comportamiento de la fuerza de rotura. Es indudable que el comportamiento de la resistencia a la flexión mostrado por las probetas cocidas a 1190°C y 1120°C está fuertemente influenciado por el comportamiento de la fuerza de rotura, las dimensiones de espesor, longitud y ancho de las probetas.

Tabla 3.10 Resultados de la medición de la resistencia a la flexión (kgf/cm²).

DOSIFICACIÓN*		0%	1%	5%	10%
1120°C	A	16,80	14,67	14,19	14,46
		15,22	18,75	17,09	15,89
		18,15	16,43	15,93	15,02
		15,02	18,27	16,63	16,52
		14,23	14,08	16,47	15,59
	B	15,72	14,73	14,23	13,80
		17,30	15,51	16,31	15,70
		15,22	14,39	19,70	15,74
		14,20	13,72	17,47	13,14
		14,20	15,73	16,30	15,99
1190°C	A	25,36	27,60	25,63	23,37
		24,32	30,10	27,84	23,81
		29,52	29,06	26,80	22,40
		27,25	29,34	25,05	23,30
		25,49	27,56	25,14	24,07
	B	26,08	26,92	26,66	26,57
		30,05	29,16	28,92	23,36
		27,03	27,64	27,72	22,17
		29,28	24,05	27,77	22,86
		27,61	26,55	26,73	23,51

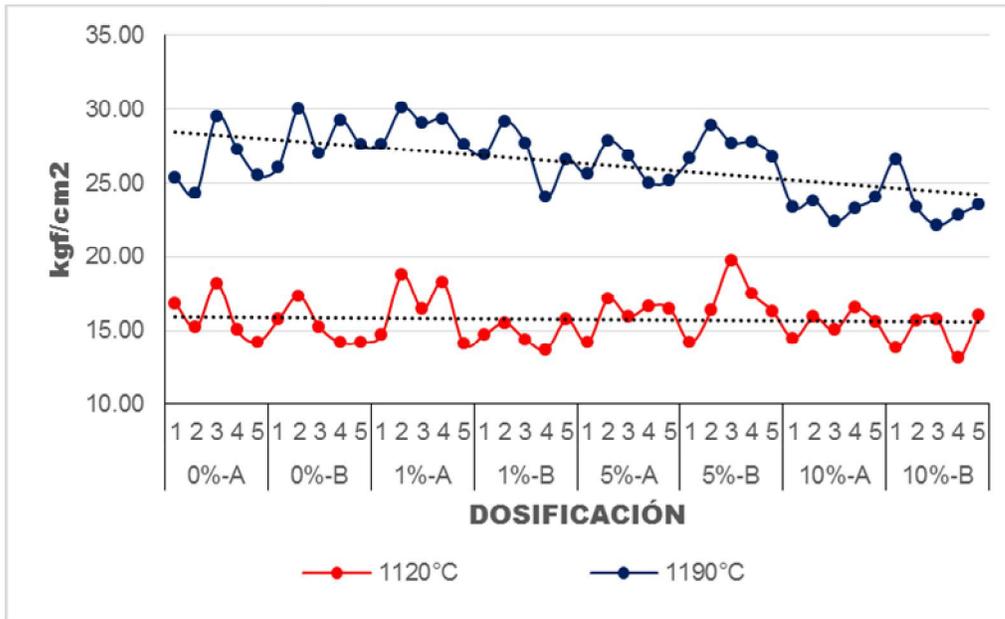
*Nota: A y B corresponden a los duplicados de cada una de las dosificaciones.

3.2.8 Resultados TCLP

En la tabla 3.11 y la gráfica 3.7 se presentan los resultados de las pruebas de lixiviación para características de toxicidad realizados a las probetas de las diferentes dosificaciones. En ellas se puede ver que a mayor porcentaje de lodo

adicionado mayor es la cantidad de metales lixiviados o extraídos por el fluido de prueba. De igual manera a menor temperatura de cocción la cantidad de metales extraídos también es mayor.

Grafica 3.6 Comportamiento de la resistencia a la flexión.



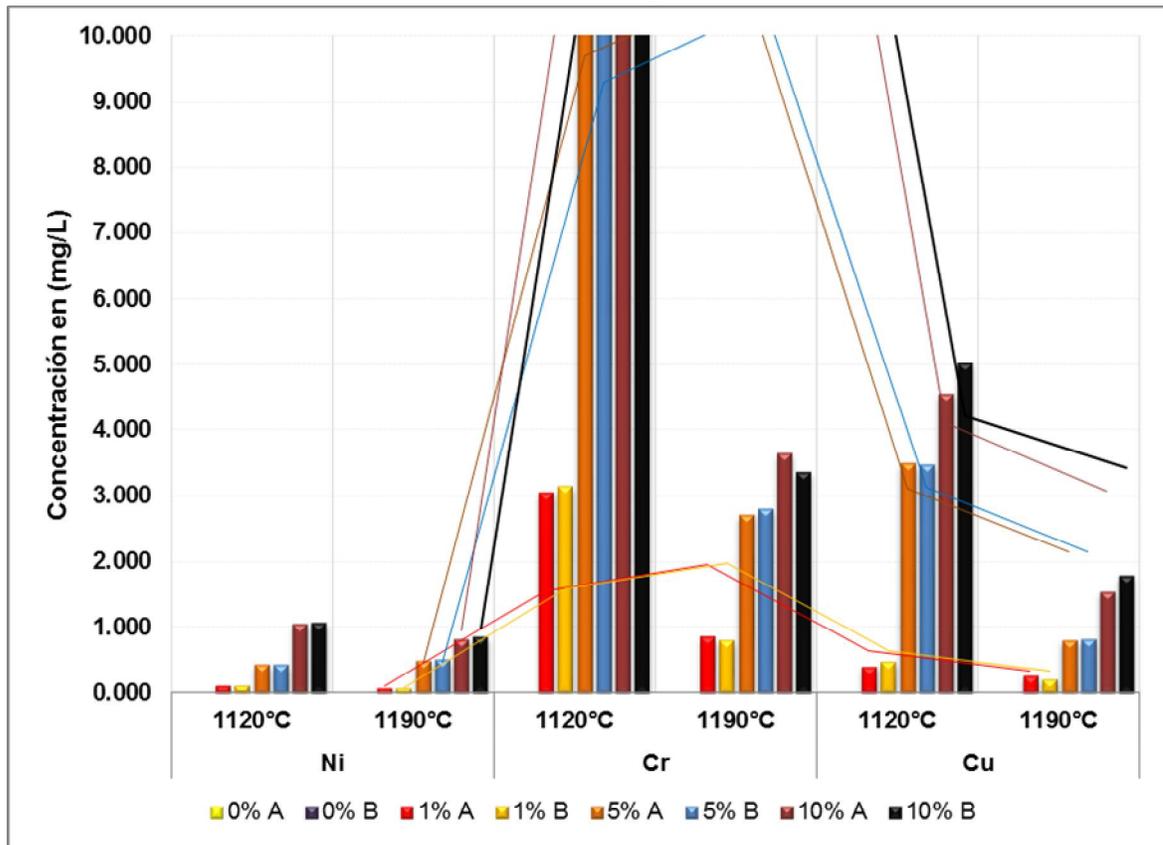
Nota: A y B son los duplicados de cada una de las dosificaciones, y los números del 1 al 5 son cada una de las cinco probetas que se usaron en la prueba.

Tabla 3.11 Resultados pruebas TCLP.

Temperatura	1120°C			1190°C		
	Ni (mg/L)	Cr (mg/L)	Cu (mg/L)	Ni (mg/L)	Cr (mg/L)	Cu (mg/L)
0% A	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0% B	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1% A	0,118	3,043	0,399	0,075	0,867	0,261
1% B	0,104	3,132	0,468	0,073	0,805	0,203
5% A	0,444	18,896	3,501	0,492	2,716	0,810
5% B	0,421	18,100	3,477	0,503	2,796	0,816
10% A	1,062	32,620	4,565	0,820	3,660	1,557
10% B	1,072	32,160	5,048	0,859	3,380	1,803

*Nota: A y B corresponden a los duplicados de cada una de las dosificaciones.

Grafica 3.7 Resultados pruebas TCLP.



Nota: A y B corresponden a los duplicados de cada una de las dosificaciones.

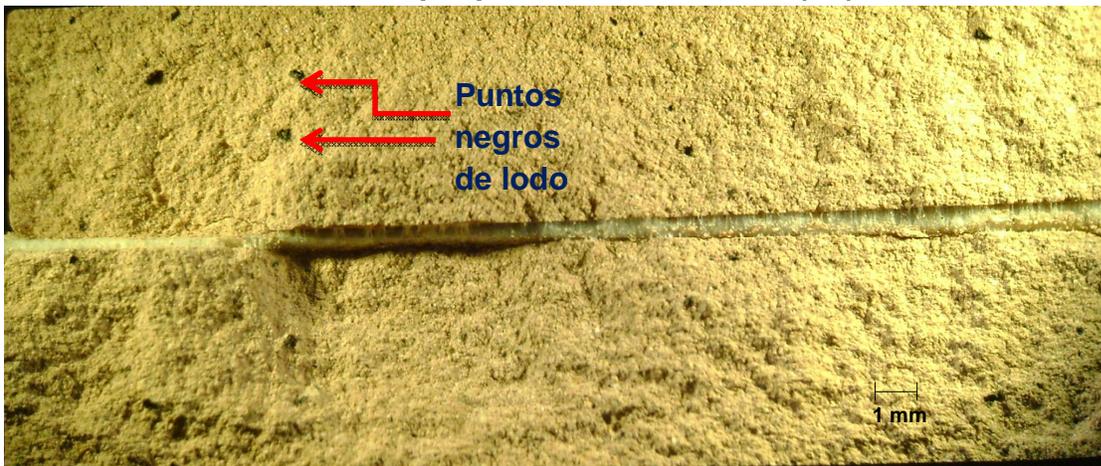
En las mismas tablas y gráficas se puede evidenciar que el metal que presentó la mayor lixiviación fue el cromo, seguido por el cobre y finalizando por el níquel. Teniendo en cuenta lo anterior y la normatividad vigente, específicamente el decreto 4741 de 2005 anexo III tabla 3, donde se especifica que lo máximo permitido en el lixiviado del metal cromo será 5 mg/L. Se puede determinar que todas dosificaciones probadas a 1190°C cumplen con la norma, ya que en ninguno de los lixiviados se alcanzó dicho valor. Por otro lado en las dosificaciones probadas a 1120°C solo cumplen la norma las realizadas con 0% y 1% de lodo, las otras dos dosificaciones 5% y 10% superan el valor límite de cromo en el lixiviado.

3.2.9 Análisis superficie de fractura

Al analizar en el estereoscopio la superficie de fractura de las probetas a las que se les realizó el ensayo de resistencia a la flexión, se encuentra que todas tienen un comportamiento similar: la fractura se inicia en el lado de la probeta que está sometida a la fuerza de tensión, dejando una superficie granulada típica de la

fractura frágil. En los puntos donde se iniciaron las grietas no se evidenció la presencia del lodo adicionado (*fotografía 27*). Además se pudo apreciar que las probetas cocidas a 1190°C presentaron una superficie de fractura plana, a diferencia que la mostrada por las probetas cocidas a 1120°C, cuya superficie se pudo apreciar irregular. Otro detalle que se pudo ver es la presencia de unos puntos de color negro en las probetas en las que se adicionó lodo, dichos puntos se incrementan con el incremento en el porcentaje de lodo adicionado a la arcilla (Flechas rojas *fotografías 27, 28, y anexo A*). Al observar más de cerca los puntos negros se pudo ver que en dicho lugar habían huecos o poros con presencia de lodo a su alrededor. Lo anterior trajo como consecuencia que a mayor cantidad de lodo adicionado mayor es la cantidad de poros en las piezas y por consiguiente el aumento de la porosidad abierta y la capacidad de absorción de agua de los mismos. En el anexo A se pueden ver las imágenes comparativas tomadas al estereoscopio a 16X de la superficie de fractura de las probetas analizadas.

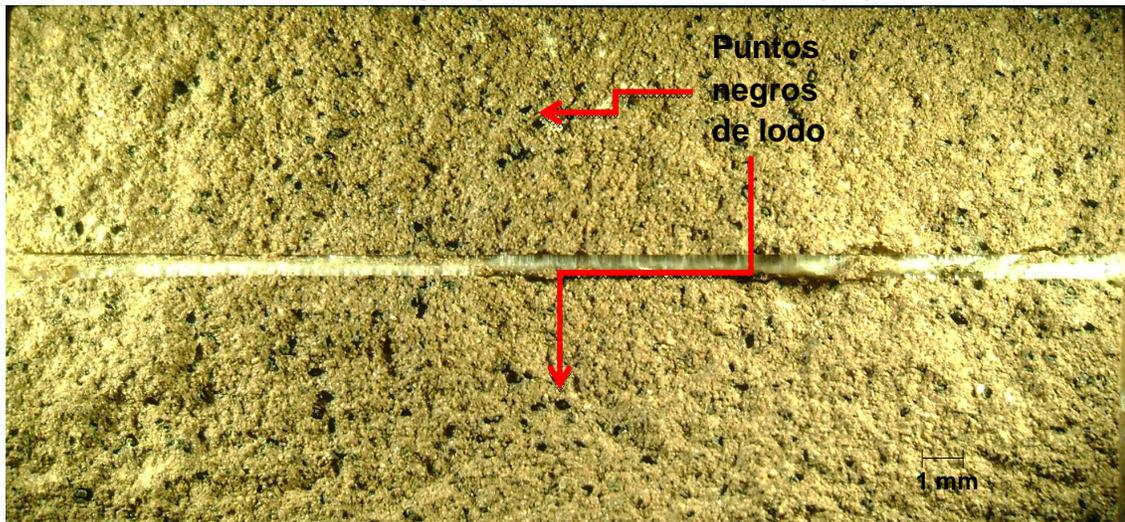
Fotografía 27 Comportamiento típico superficie de fractura observada al estereoscopio probeta a 1120°C 1% (7X).



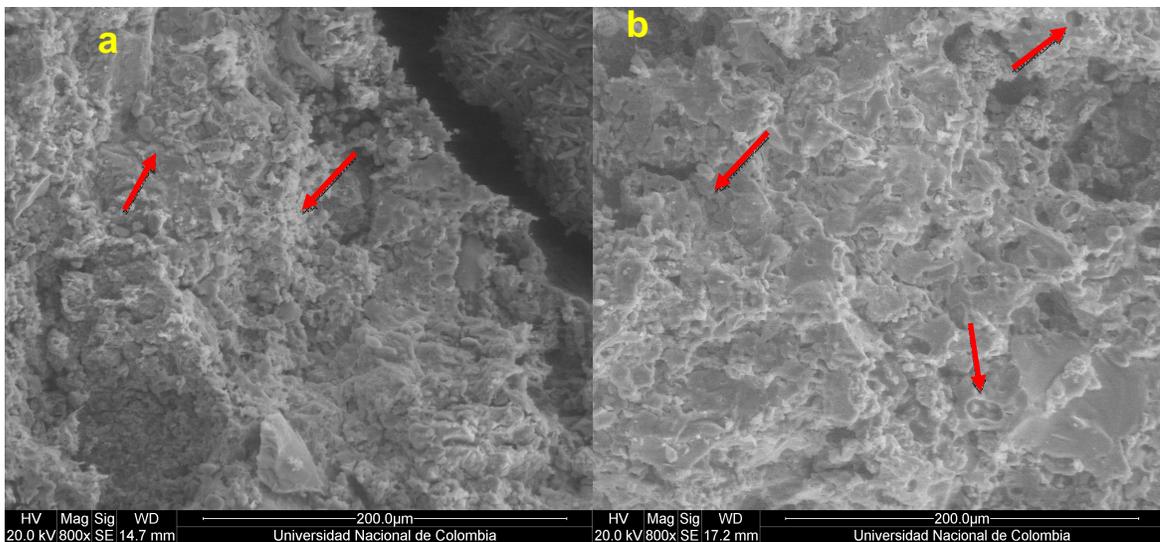
A las mismas probetas que se les realizó análisis al estereoscopio también se les realizó análisis de la superficie de fractura pero esta vez por microscopia electrónica de barrido, encontrando que a mayor temperatura de cocción en todas las probetas la zona de fractura se apreció más brillante, con zonas planas en las cuales se definen mejor los poros, algunos de los cuales presentan bordes redondeados; estos poros son más grandes y con formas que van desde esféricas hasta alargadas, en las probetas cocidas a 1190°C que las cocidas a 1120°C, donde se apreciaron de tamaño más finos y de forma circulares. Por otro lado, al hacer la comparación entre las diferentes dosificaciones, es decir con respecto a la cantidad de lodo adicionado, se pudo ver que las probetas sin lodo presentaron una estructura compacta con la presencia de algunos poros, pero a

medida que se incrementó el porcentaje de lodo la cantidad de poros y su tamaño también se incrementó, además se pudo ver algunos canales que se conectan con algunos poros en las probetas con lodo (fotografía 29 flechas rojas y anexo B).

Fotografía 28 Comportamiento típico superficie de fractura observado al estereoscopio probeta a 1190°C 10% (7X).

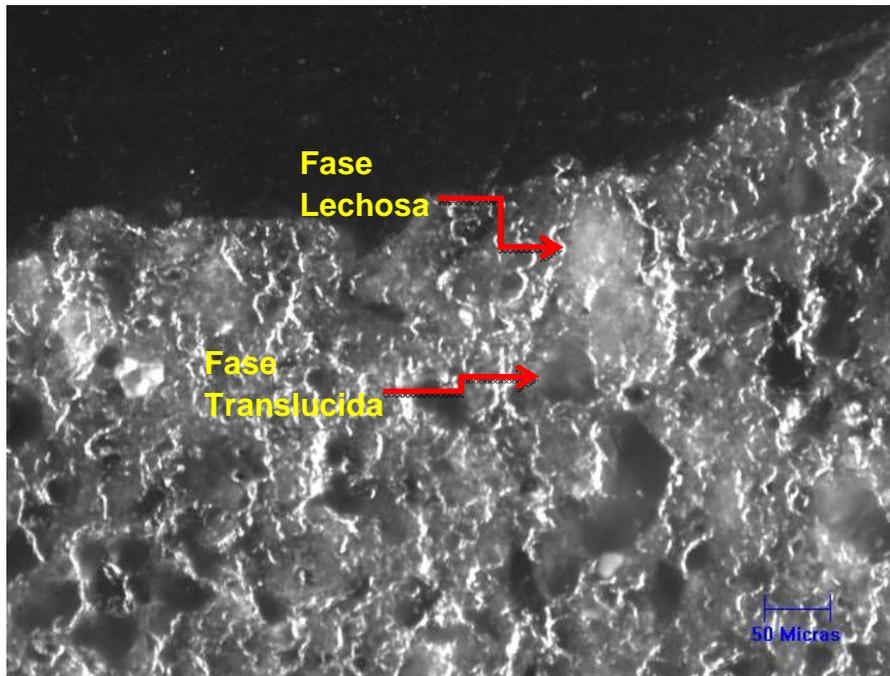


Fotografía 29 Superficie de fractura probetas con el 10% de lodo, cocidas a: (a) 1120°C (b) 1190°C 800X.



Por otro lado, el análisis ceramografico de las superficies de fractura, permitió observar que en todos los casos la trayectoria de la grieta fue de tipo intergranular, ya que al observar las muestras al microscopio óptico en campo oscuro se pudieron ver bien definidos los granos mostrando contornos bien redondeados (*fotografía 30 y anexo C*). Adicional a lo anterior se pudo observar la variedad de tamaños de granos que se presentan en las muestras, muchos de los cuales son fase vítrea, dentro de la cual hay algunos translucidos que permiten observar hacia su interior y otros blancuzcos o lechosos.

Fotografía 30 Comportamiento típico trayectoria de grieta en superficie de fractura, probeta 1190°C 5% 200X.



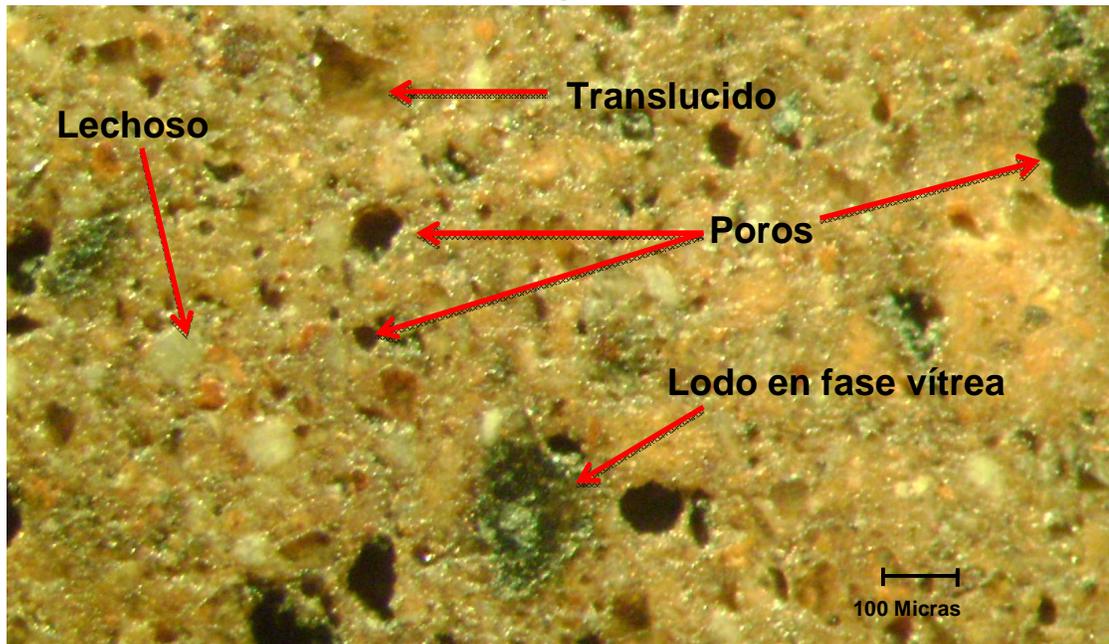
Al observar las probetas ceramograficas en el estereoscopio a 90X se confirmó lo observado al microscopio óptico y descrito anteriormente; adicionalmente se pudo ver que en algunos granos translucidos se hace evidente la presencia del lodo en su interior (*fotografía 31*).

Finalmente los resultados de difracción de rayos-X (DRX), realizados a las diferentes probetas y cuyos resultados comparativos se muestran en la gráfica 3.8 para las cocidas a 1120°C y la gráfica 3.9 para las cocidas a 1190°C; Permitieron determinar que en todas las muestras aparecen las mismas cuatro fases cristalinas, según los patrones ICDD con calidad indexadas, que se encuentran en la base de datos PDF4, tal y como se describe a continuación:

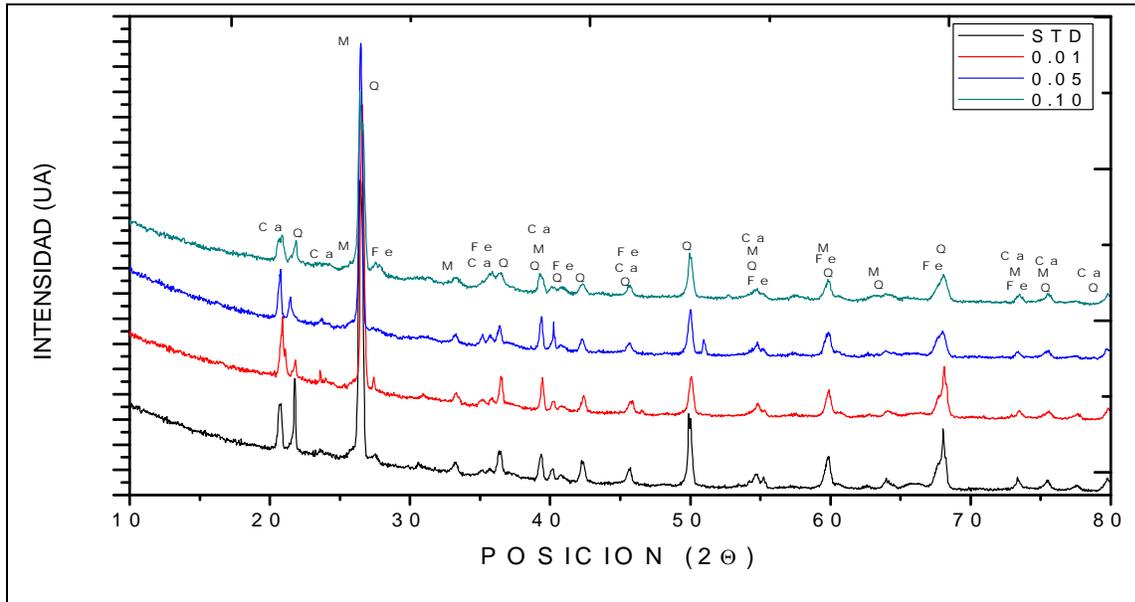
- Cuarzo, SiO_2 patrón de referencia 00-046—1045. (Q)
- Óxido de hierro, Fe_2O_3 patrón de referencia 00-016-0653. (Fe)
- Aluminosilicato de calcio, $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ patrón de referencia 00-031-0249. (Ca)
- Mullita, $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ patrón de referencia 00-015-0776. (M)

Adicional al análisis hecho en el párrafo anterior, se debe mencionar que aunque esta por fuera del alcance de esta investigación hacer un análisis más profundo de los resultados obtenidos en los DRX. Se hace necesario decir que si bien aparecen las mismas fases cristalinas en los difractogramas, también se puede ver que a mayor porcentaje de lodo, la intensidad en el pico de algunas fases tiende a cambiar, por ejemplo: en las muestras a 1190°C entre los 50° y 60° aparecen los picos correspondientes a las fases del cuarzo [$54,820^\circ$ plano (202)] y el aluminosilicato de calcio [55.455° plano (-313)]. En el primero el pico se hace más ancho y, en el segundo prácticamente desapareció en la dosificación al 10% de lodo (Círculo rojo grafica 3.10). En este mismo grafico también se puede ver que en la dosificación al 1% de lodo, el pico a los 68.182° es de mayor intensidad frente al mostrado por las otras dosificaciones (Rectángulo negro grafica 3.10).

Fotografía 31 Presencia de lodo retenido en la fase vítrea que se formó en las diferentes muestras, probeta 1190°C 10% 90X.

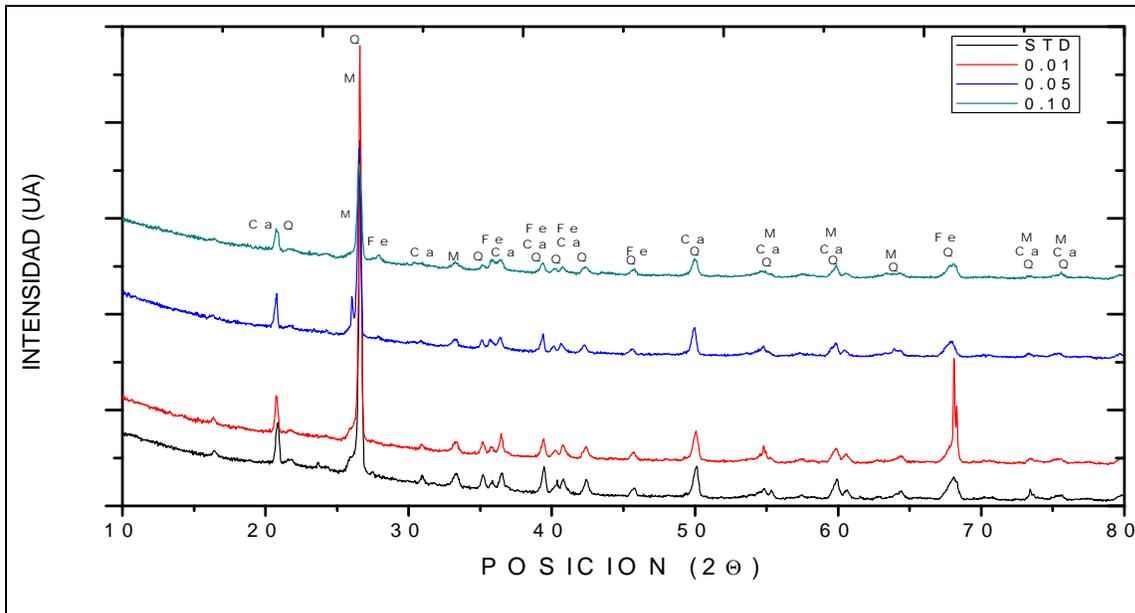


Grafica 3.8 Resultados y comparativo de los difractogramas de las probetas cocidas a 1120°C.



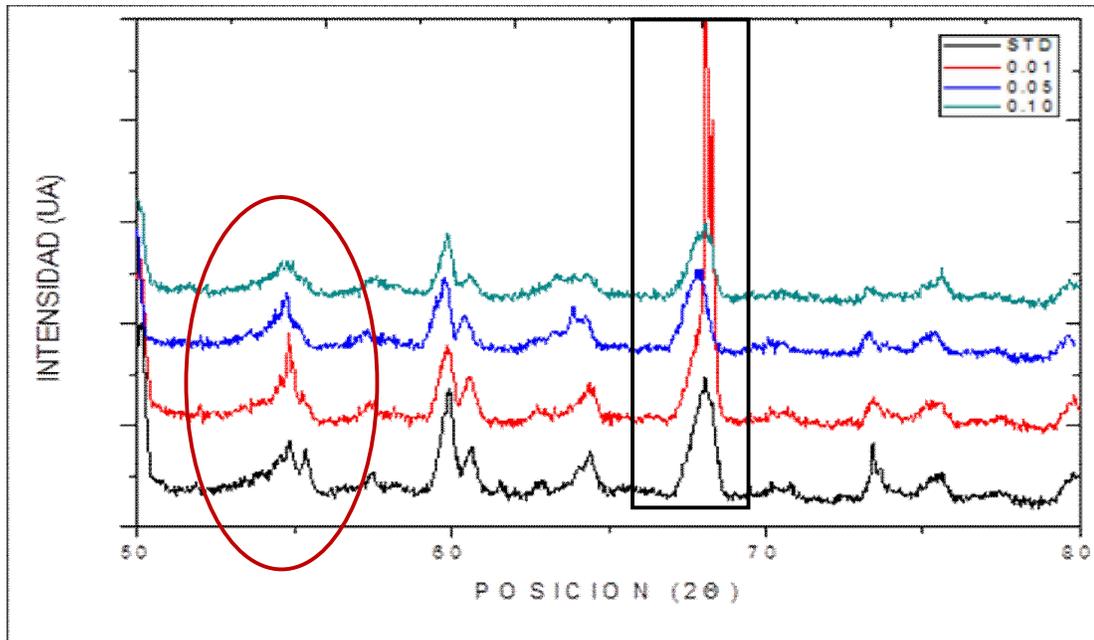
Q: cuarzo, M: mullita, Ca: aluminosilicato de calcio ($\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$), Fe: óxido de hierro (Fe_2O_3).

Grafica 3.9 Resultados y comparativo de los difractogramas de las probetas cocidas a 1190°C.



Q: cuarzo, M: mullita, Ca: aluminosilicato de calcio ($\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$), Fe: óxido de hierro (Fe_2O_3).

Gráfica 3.10 Ampliación de los difractogramas de las probetas cocidas a 1190°C.



3.3 Resultados hidrometalurgia

En este ítem se presentan los resultados que se obtuvieron de las pruebas realizadas, con el fin de evaluar el proceso de hidrometalurgia.

En la tabla 3.12 y la gráfica 3.10 se muestran los resultados de la extracción con ácido sulfúrico de los metales Ni, Cr y Cu presentes en el lodo. Se puede ver que sin importar el tamaño de la partícula en los rangos estudiados, la extracción de cada uno de los metales presenta un comportamiento similar. En promedio de Ni se extrajo 4,12%, de Cr 13,64% y de Cu 5,01%. Valores muy similares a los obtenidos en la caracterización química del lodo (tabla 3.2).

Del proceso de extracción quedó un residuo blanco el cual se cuantificó y se determinó a que porcentaje de la muestra corresponde del lodo original. En la tabla 3.13 se puede observar que sin importar el tamaño de la partícula en los rangos estudiados, el porcentaje de residuo es muy similar en todos los casos, en promedio quedó un residuo de alrededor del 64,21%.

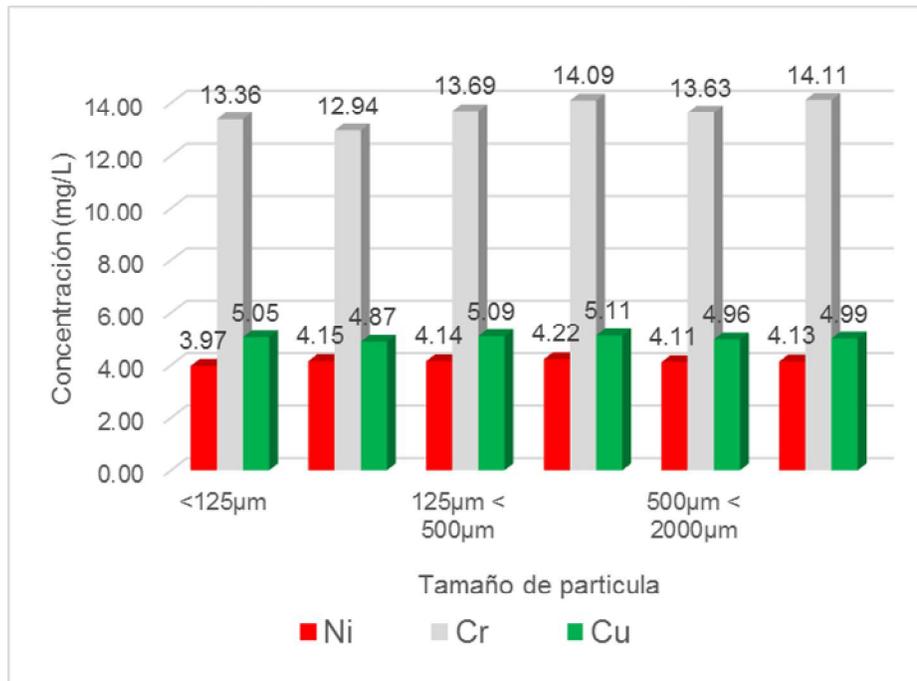
Tabla 3.12 Resultados de los metales recuperados del lodo a diferente granulometría por hidrometalurgia.

Muestra rangos tamaño de partícula.	% Contenidos de los metales		
	Ni	Cr	Cu
<125 μm	3,97	13,36	5,05
<125 μm	4,15	12,94	4,87
125 μm \leq 500 μm	4,14	13,69	5,09
125 μm \leq 500 μm	4,22	14,09	5,11
500 μm \leq 2000 μm	4,11	13,63	4,96
500 μm \leq 2000 μm	4,13	14,11	4,99

De la caracterización por DRX y cuyos resultados se pueden ver en la gráfica 3.11; allí se hace evidente que el residuo está compuesto principalmente por las siguientes fases cristalinas según los patrones ICDD con calidad star, que se encuentran en la base de datos PDF4, tal y como se describe a continuación:

- Sulfato de calcio, CaSO_4 patrón de referencia 00-037-1496. (a)
- Carbonato de calcio, CaCO_3 patrón de referencia 00-005-0586. (c)
- Hidróxido de calcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ patrón de referencia 00-044-1481. (h)

Gráfica 3.10 Comparativo de los metales recuperados del lodo.

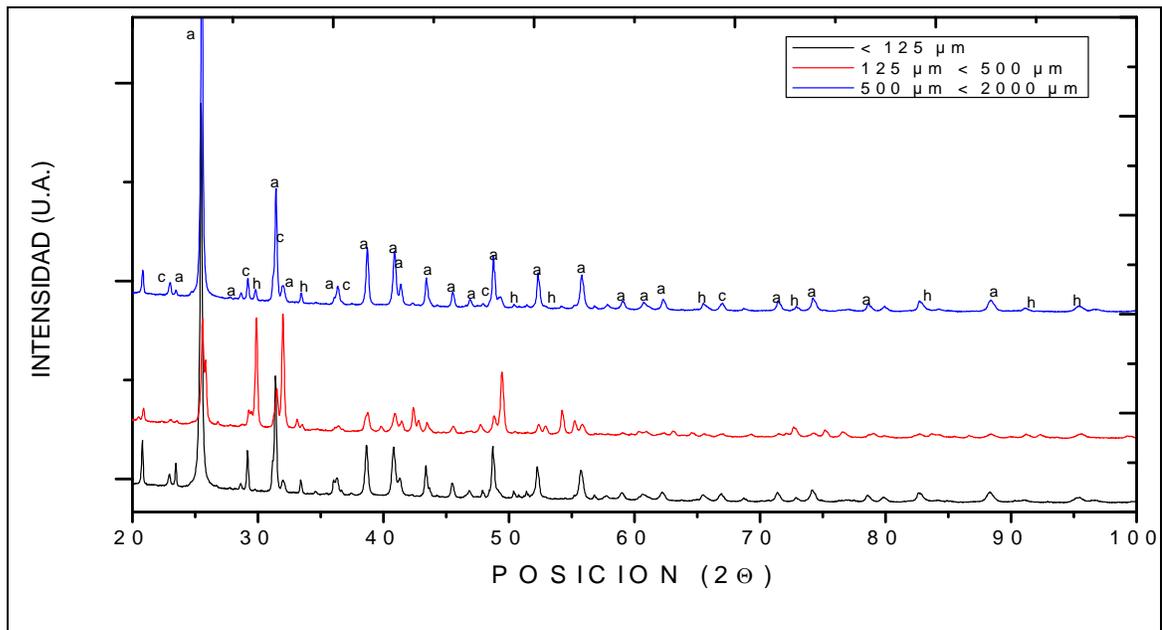


Como se explicó en el capítulo del procedimiento experimental, viendo que el comportamiento en la extracción de los metales Cu, Ni y Cr fue muy similar sin importar la granulometría del lodo, se tomó una muestra correspondiente a cada granulometría a la cual se le realizó la extracción fraccionada de los metales modificando el pH de la solución. En la tabla 3.14 se presenta el peso del sólido obtenido en la precipitación de los metales a los dos niveles de pH analizados pH5 y pH10.

Tabla 3.13 Porcentaje de residuo blanco que quedó de las diferentes pruebas por hidrometalurgia.

Muestra rangos tamaño de partícula.	Peso Inicial (g)	Peso residuo (g)	(%) de residuo
<125 μm	20,0005	12,8921	64,46
<125 μm	20,0050	-----	-----
125 μm \leq 500 μm	20,0153	12,7852	63,88
125 μm \leq 500 μm	20,0026	12,9690	64,84
500 μm \leq 2000 μm	20,0054	12,6108	63,04
500 μm \leq 2000 μm	20,0024	12,9729	64,86

Grafica 3.11 Patrones de difracción de los residuos blancos que quedaron de la extracción con H_2SO_4 .



a: sulfato de calcio, c: carbonato de calcio, h: hidróxido de calcio.

Tabla 3.14 Cantidad (g) de sólido precipitado a pH5, pH10 y total por granulometría.

Muestra rangos tamaño de partícula.	Peso residuo pH5 (g)	Peso residuo pH10 (g)	Total (g)
<125 μm 1	0,1746	1,8187	1,9933
125 μm \leq 500 μm 1	0,2008	2,1741	2,3749
500 μm \leq 2000 μm 1	0,1830	1,7475	1,9305

La tabla 3.14 muestra que el peso del sólido precipitado a pH5 es aproximadamente una décima parte del peso del precipitado obtenido a pH10. A pH5 se obtiene alrededor del 0,2 g de sólido, mientras que a pH10 se obtienen alrededor de los 2 g de sólido.

De los sólidos anteriores se hizo caracterización química por espectrometría de absorción atómica de llama, para determinar la eficiencia en la separación de los metales Cu, Cr y Ni a diferentes pH's. En la tabla 3.15 se relacionan los datos de la cantidad de metal extraído (en mg) a los diferentes pH's 5 y 10, el total que es la sumatoria de los dos anteriores y el valor total teóricamente esperado de acuerdo a los valores obtenidos en la solución inicial. Además en la gráfica 3.12 se puede ver el comportamiento gráfico de cada uno de los metales extraídos frente a su tamaño de partícula. En esta tabla es evidente que el Cu es el único metal que precipita en mayor cantidad a pH5 que a pH10; en los dos otros metales Cr y Ni la mayor cantidad de metal se precipita a pH10. Por otro lado se puede ver que el total de metales extraídos o sea la sumatoria de lo extraído a pH5 y pH10, está muy cerca del valor teórico esperado.

Tabla 3.15 Cantidad de metales obtenidos a pH5, pH10 y total, frente al esperado por granulometría.

Metal	Muestra	mg de metal por granulometría		
		<125 μm	125 μm \leq 500 μm	500 μm \leq 2000 μm
Cu	pH 5	56,45	60,93	63,03
	pH 10	39,78	37,36	34,38
	Total	96,23	98,29	97,41
	Esperado	100,93	101,81	99,22
Ni	pH 5	19,02	21,98	20,75
	pH 10	57,10	55,09	58,98
	Total	76,12	77,07	79,73
	Esperado	79,39	82,96	82,22
Cr	pH 5	67,05	73,38	74,68
	pH 10	189,10	187,00	192,60
	Total	256,15	260,38	267,28
	Esperado	267,29	273,95	272,76

Del proceso de precipitación fraccionada quedo un residuo líquido al cual también se le realizó la medición de los contenidos de los metales Cu, Cr y Ni, con el fin de verificar cuanto de estos quedaron diluidos en él. En la tabla 3.16 se muestra el resultado de dicha caracterización. Allí se observa que el Cr es el de mayor concentración.

Además de los contenidos de los metales, a estos mismos residuos líquidos se les realizo medición de pH y conductividad eléctrica (tabla 3.17.) En ella se puede ver que el pH de las soluciones está muy cercano a 10 y la conductividad eléctrica por encima de los 55000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Con los valores obtenidos en la caracterización anterior es evidente que este residuo líquido no puede ser vertido, debido a que no cumple los parámetros establecidos por la resolución 3957 de 2009 de la Secretaria Distrital de Ambiente en su artículo 14 tabla A, donde se establecen los límites máximos permitidos para el vertimiento en el sistema de alcantarillado de la ciudad.

Grafica 3.12 Comparativo de metales obtenidos a pH5, pH10 y total frente al esperado por granulometría.

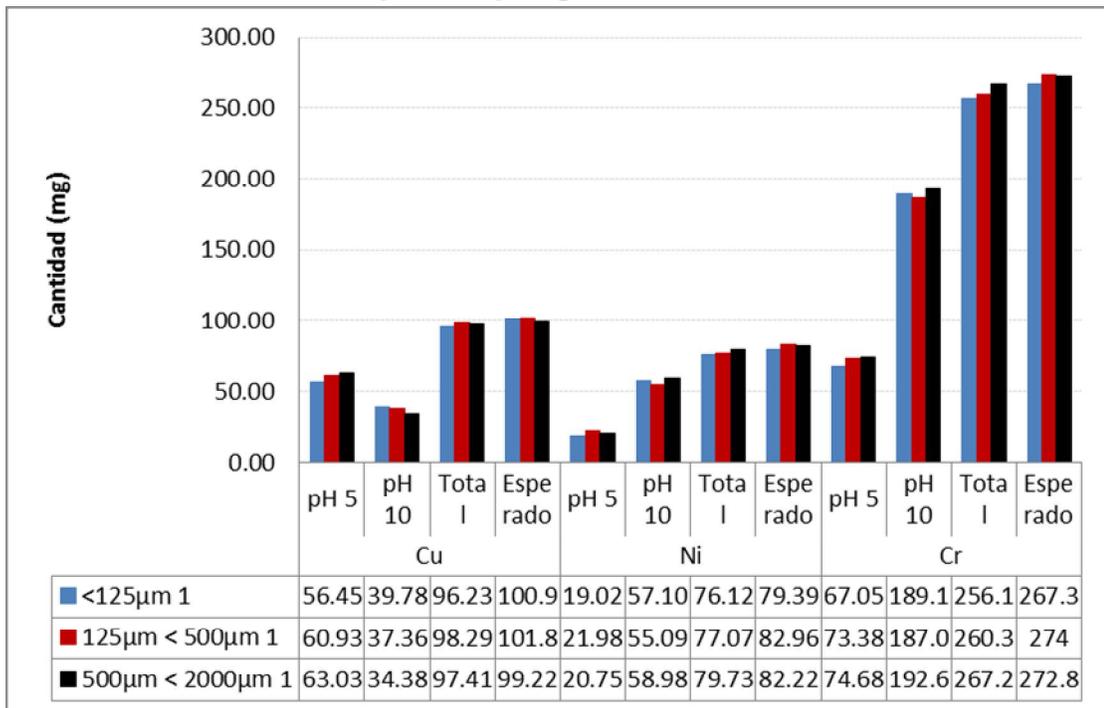


Tabla 3.16 Resultados de los análisis de los contenidos de metales en el residuo líquido de la hidrometalurgia.

Muestra rangos tamaño de partícula.	Metales en el residuo líquido (mg/L)		
	Cu	Ni	Cr
<125 μm 1	0,240	0,362	1,206
125 μm \leq 500 μm 1	0,095	0,525	1,129
500 μm \leq 2000 μm 1	0,108	0,140	1,351

Tabla 3.17 Comparativo del pH y la conductividad del residuo líquido antes y después de ser destilados.

Muestra rangos tamaño de partícula	pH (unidades)		Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	
	antes	después	antes	después
<125 μm 1	9,95	7,12	55800	7,5
125 μm \leq 500 μm 1	9,90	7,22	61200	9,3
500 μm \leq 2000 μm 1	10,05	7,00	59100	4,5

Como los residuos líquidos no cumplen con la norma para ser vertidos, se decidió hacer el proceso de destilación con el fin purificar dicho residuo y hacer que este sea útil o pueda ser vertido sin que cause algún daño al medio ambiente o a la salud. En las tablas 3.18 se muestran los resultados de la caracterización química realizada al destilado, en ella se puede ver que los contenidos de los metales Cu, Cr y Ni están por debajo del límite de detección de la técnica. Por otro lado en la tabla 3.17 se muestran los resultados de la medición de pH y conductividad realizado al residuo líquido antes y después de ser destilado. En esta tabla se puede ver que el pH del destilado paso de alrededor de pH10 a pH7 y la conductividad pasó de más de 55000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a menos de 9.3 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Tabla 3.18 Resultados de los análisis de los contenidos de metales en residuos líquidos destilados.

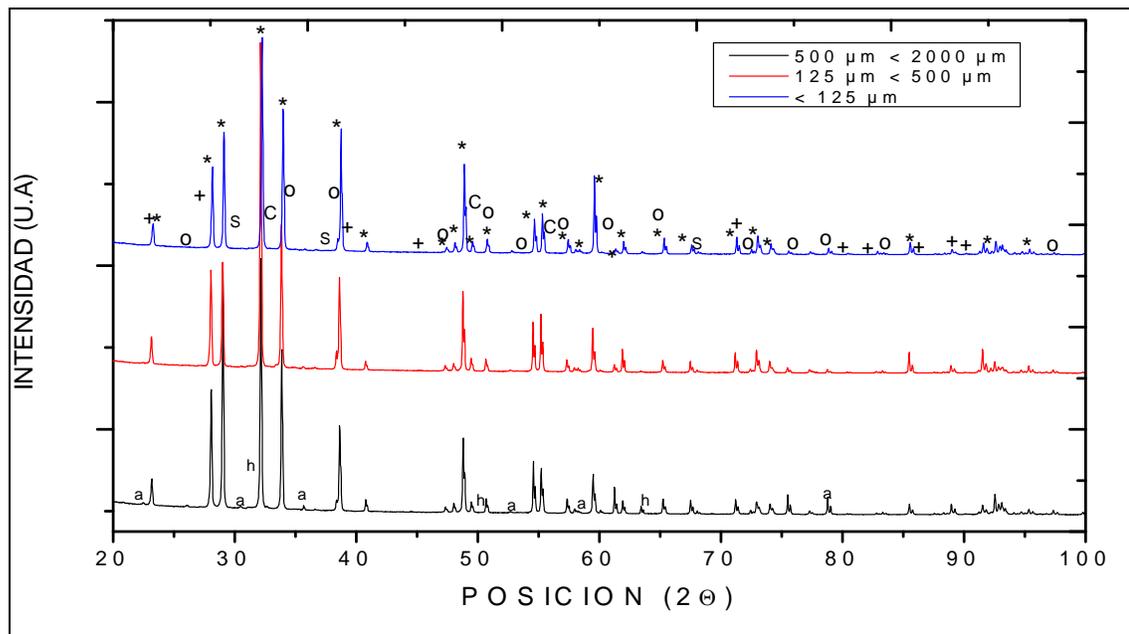
Muestra rangos tamaño de partícula	Residuo líquido destilado (mg/L)		
	Cu	Ni	Cr
<125 μm 1	<0,050	<0,050	<0,060
125 μm \leq 500 μm 1	<0,050	<0,050	<0,060
500 μm \leq 2000 μm 1	<0,050	<0,050	<0,060

Con los resultados que se mostraron anteriormente, ya es posible verter el residuo líquido o ser reutilizado nuevamente en el proceso.

Finalmente del proceso de destilado queda un residuo líquido y uno sólido o sal, de los cuales se mide la cantidad que quedo de cada uno, en la tabla 3.19 se muestran dichas cantidades. El sólido se caracterizó semicuantitativamente por la técnica EDS para determinar sus elementos componentes y por consiguiente inferir que tipo de sal o sales se formaron tabla 3.20. Los anteriores resultados se confirman por los obtenidos en los análisis de DRX (grafica 3.13), realizado a las sales cuyos resultados permiten ver que dichos sólidos están compuestos principalmente por las siguientes fases cristalinas según los patrones ICDD con calidad star e indexadas, que se encuentran en la base de datos PDF4, tal y como se describe a continuación:

- Sulfato de sodio, Na_2SO_4 patrón de referencia 00-037-1465. (*)
- Sulfato de magnesio, MgSO_4 patrón de referencia 00-072-1259. (o)
- Sulfato de potasio, $\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$ patrón de referencia 00-002-0441. (+)
- Carbonato de sodio, Na_2CO_3 patrón de referencia 00-025-0815. (c)
- Silicato de sodio, Na_2SiO_3 patrón de referencia 00-016-0818. (s)
- Sulfato de calcio, CaSO_4 patrón de referencia 00-037-1496. (a)
- Hidróxido de calcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ patrón de referencia 00-044-1481. (h)

Grafica 3.13 Patrones de difracción de los sólidos que quedaron de la destilación de los residuos líquidos.



*: sulfato de sodio, o: sulfato de magnesio, +: sulfato de potasio, c: carbonato de sodio, s: silicato de sodio, a: sulfato de calcio, h: hidróxido de calcio.

De la tabla 3.20 y la gráfica 3.13 se puede inferir que las sales separadas están compuestas mayoritariamente por sulfato de sodio, con la presencia de trazas de algunos otros elementos. En el anexo D se pueden observar los espectros EDS de dichas muestras. Este resultado es bien importante debido a que esta sal se puede reutilizar en algún otro proceso.

Tabla 3.19 Cantidad de residuos líquidos y sólidos finales del proceso de hidrometalurgia.

Muestra rangos tamaño de partícula	Cantidad de sólido residual (g)	Volumen líquido destilado (mL)
<125 μm 1	24,0091	280
125 μm \leq 500 μm 1	23,8568	290
500 μm \leq 2000 μm 1	24,8470	285

Tabla 3.20 Composición química del residuo sólido final separado en el proceso. Por sonda EDAX. (% en peso).

Muestra rangos tamaño de partícula	C	O	Na	Mg	Si	S	K	Cr	Ca
<125 μm 1	4,68	36,94	34,87	0,80	0,61	21,83	0,09	0,19	
125 μm \leq 500 μm 1		36,54	36,44			27,03			
500 μm \leq 2000 μm 1		36,82	33,83	0,82		26,75			1,78

En la fotografía 32 se puede ver que el esmalte pigmentado con los metales extraídos de la prueba le da una ligera coloración verdosa al mismo, pero se notan unos puntos del mismo residuo que aunque no muestran defectos como burbujas, pinchazos, cuarteos, balsas etc, que puedan dañar la apariencia física del esmalte acabado, si evidencian que el tamaño de la partícula de este residuo es muy grueso y por tal motivo se presentan dichos puntos.

3.4 Resultados pirometalurgia

En el presenta ítem se relacionan los datos que se obtuvieron durante la realización de las pruebas con las que se pretende evaluar dicho proceso.

3.4.1 Prueba piloto

En el apartado 2.1.3 están consignados los resultados de la prueba piloto realizada en el proceso de pirometalurgia; específicamente en la tabla 2.3 se puede ver que hubo una buena integración de los metales Cu, Cr y Ni contenidos en el lodo con el metal base. De cada uno de estos metales se puede apreciar

que se incrementó su concentración en el metal mezclado con el lodo, comparado frente al metal sin lodo, donde el Cu pasó de 0,063% a 0,199%, el Cr de 0,186% a 0,535% y el Ni de 0,069% a 0,191%. El anterior resultado se confirma con el mostrado en la fotografías 2 y 3, donde se puede ver que la microestructura del metal sin lodo pasó de ser perlito-ferrítica de un acero al carbono, a ferrito-bainítica del metal con lodo, muy similar al mostrado por aceros microaleados

Fotografía 42 Comparativo esmalte con y sin residuo hidrometalurgia.



3.4.2 Prueba en fundición nodular

En la tabla 3.21 se presentan los resultados comparativos de la composición química de la fundición nodular sin y con lodo. En dicha tabla es claro que no hay ningún cambio en la concentración de los metales Cu, Cr y Ni en la fundición antes y después de la adición del lodo. Lo cual indica que no hubo integración alguna entre el lodo y el metal base. Cabe recordar que en esta prueba se vio como el lodo sobrenadó en el metal líquido y salto del crisol de reacción (fotografía 25b).

Tabla 3.21 Composición química de la fundición con y sin lodo.

Muestra	Elemento químico (%)										
	Fe	Si	Mo	C	Cu	Mn	Ni	S	Cr	V	P
Fundición sin lodo	82,537	0,738	0,016	>4,573	0,015	0,291	0,014	0,120	0,087	0,006	0,014
Fundición con lodo	81,943	0,335	0,013	>4,573	0,017	0,235	0,015	0,084	0,083	0,006	0,014

3.4.3 Prueba como nodulante

De la prueba usando el lodo como nodulante no hay resultados cuantitativos debido a que cuando se realizó la prueba, tal y como se describió en el procedimiento, se observó que el lodo quedo sobrenadando en el metal líquido haciéndose difícil su integración en el metal base.

3.4.4 Prueba con lodo calcinado y prensado

Finalmente de la prueba donde se calcinó y prensó el lodo, se obtuvieron los siguientes resultados tabla 3.22.

Tabla 3.22 Composición química del metal base con y sin lodo.

Muestra	Elemento químico (%)										
	Fe	Si	Mo	C	Cu	Mn	Ni	S	Cr	V	Al
A36 sin lodo	99,477	0,005	0,007	0,028	0,048	0,319	0,030	0,010	0,051	0,001	0,015
A36 con lodo	99,336	0,040	0,007	0,046	0,124	0,080	0,103	0,035	0,190	0,001	0,019

La tabla 3.22 muestra claramente que hubo un incremento de la concentración de los elementos Cu, Cr y Ni comparando la composición del metal sin lodo y con lodo. El Cu pasó de 0,048% a 0,124%, el Cr de 0,051% a 0,190% y el Ni de 0,030% a 0,103%. Estos resultados que aunque no son lo que se esperaba para las cantidades usadas, si permiten ver que hubo algo de integración del lodo al metal base.

Al realizar los cortes de las muestras para sacar los especímenes de preparación metalográfica se encontró que estas quedaron con muchos espacios vacíos y rechupes, en algunos de los cuales se ven depósitos de color amarillo dorados sobre el metal (*fotografía 33*). Lo anterior muestra la falta de integración del lodo con el metal base, es evidente que hace falta una buena agitación para que se lleve a cabo dicha integración.

Fotografía 53 Huecos y rechupes en muestras fundidas.



4. Análisis de resultados

En el presente capítulo se hace un análisis detallado de los resultados arrojados por las diferentes pruebas que se realizaron, con el fin de evaluar los tres métodos propuestos, los cuales se relacionaron en los dos capítulos anteriores. Este análisis se centró en determinar la relación del comportamiento mostrado de los diferentes especímenes de prueba y los resultados dados.

4.1 Caracterización del lodo

Los resultados mostrados en las tablas 3.1 y 3.2 correspondientes a la caracterización química del lodo, muestran que este era rico en metales como Cr, Ni, Cu y Ca. Los tres primeros son lógicos debido a que en el proceso de cromado se usan sales de estos elementos como por ejemplo CrO_3 , Ni_2SO_4 , CuSO_4 , entre otros, además son estos mismos los que le confieren la característica de peligroso. El cuarto elemento o sea el Ca, es un elemento que apareció debido a que en el proceso de tratamiento de las aguas residuales se usa como agente coagulante CaCO_3 ; la presencia de este compuesto quedó en evidencia con los resultados del patrón de DRX mostrado en la gráfica 3.1, que corresponden a la presencia de calcita en el lodo, además se confirma por la efervescencia que se vio al adicionarle ácido al lodo y por las pérdidas por calcinación presentadas por el mismo a temperaturas superiores a 800°C , tal y como se refleja en la tabla 3.3. Se debe resaltar que este método de tratamiento de aguas residuales (donde los metales se precipitan como hidróxidos) es uno de los más económicos existentes, pero no el más adecuado, debido a que multiplica la cantidad de residuos que se genera. Los anteriores resultados concuerdan con los presentados por los investigadores [7], los cuales realizaron la caracterización fisicoquímica de 39 lodos procedentes de diferentes industrias de recubrimientos galvánicos en Portugal. Ellos resaltan la presencia del Ca, como causa del tratamiento realizado a las aguas residuales, y los metales pesados al tipo de proceso de recubrimiento que se realiza.

4.2 Estabilización/solidificación

Para la evaluación de este proceso se propuso elaborar un diseño experimental de tipo factorial de dos factores y varios niveles, tal y como se resume en el cuadro 2.4, teniendo como factores la temperatura de cocción y el porcentaje de lodo adicionado. Por lo tanto el análisis que a continuación se presenta muestra la relación entre estos factores y las propiedades técnicas evaluadas de los especímenes de prueba; además de la relación de los mismos factores frente a la retención de los metales Cr, Ni y Cu.

4.2.1 Características técnicas

Como se puede apreciar en los resultados mostrados en los ítem 3.2.3 a 3.2.7, los factores porcentaje de lodo y la temperatura presentaron algún grado de incidencia en los resultados obtenidos para cada una de las propiedades que se evaluaron. Por tal motivo a continuación se presentan los cuadros con los resúmenes de los análisis de varianza con un nivel de significancia $\alpha=0.05$ realizados para cada una de estas características.

El resumen del análisis de varianza presentado en el cuadro 4.1 permite ver que tanto la temperatura, el porcentaje de lodo como la interacción de los dos factores, presentan estadísticamente diferencias significativas entre las medias de las pérdidas por calcinación de cada una de las pruebas, ya que los valores de F calculados para cada una de ellas son mayores que el valor para F tabulado; además se confirma con los resultados de P-valor, que en todos los casos dio menor al nivel de significancia α .

El resumen del análisis de varianza presentado en el cuadro 4.2 permite ver que tanto la temperatura, el porcentaje de lodo como la interacción de los dos factores, presentan estadísticamente diferencias significativas entre las medias de la contracción de cada una de las pruebas, ya que los valores de F calculados son mayores que el valor para F tabulado; además se confirma con los resultados de P-valor, que en todos los casos dio menor al nivel de significancia α .

El resumen del análisis de varianza presentado en el cuadro 4.3 permite ver que tanto la temperatura, el porcentaje de lodo como la interacción de los dos factores, presentan estadísticamente diferencias significativas entre las medias de la absorción de cada una de las pruebas, ya que los valores de F calculadas son mayores que el valor para F tabulado; además se confirma con los resultados de P-valor, que en todos los casos dio menor al nivel de significancia α .

Cuadro 4.1 ANOVA perdidas por calcinación (%).

Análisis de varianza de dos factores con varias muestras por grupo						
RESUMEN	PTN	1%	5%	10%	Total	
1120°C						
Cuenta	10	10	10	10	40	
Suma	38,15	44,06	52,04	63,16	197,41	
Promedio	3,82	4,41	5,20	6,32	4,94	
Varianza	0,04	0,01	0,00	0,00	0,91	
1190°C						
Cuenta	10	10	10	10	40	
Suma	40,57	44,06	52,04	63,15	199,82	
Promedio	4,06	4,41	5,20	6,31	5,00	
Varianza	0,00	0,01	0,00	0,00	0,78	
Total						
Cuenta	20	20	20	20		
Suma	78,72	88,12	104,09	126,30		
Promedio	3,94	4,41	5,20	6,32		
Varianza	0,03	0,01	0,00	0,00		
ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
TEMPERATURAS	0,072589	1	0,0725890	8,638356	0,00442097	3,97389699
TRATAMIENTOS	65,025663	3	21,6752211	2579,429522	3,63988E-73	2,73180701
Interacción	0,220939	3	0,0736464	8,764184	4,98019E-05	2,73180701
ERROR	0,605024	72	0,0084031			
Total	65,924215	79				

Cuadro 4.2 ANOVA contracción (%).

Análisis de varianza de dos factores con varias muestras por grupo						
RESUMEN	PTN	1%	5%	10%	Total	
1120°C						
Cuenta	10	10	10	10	40	
Suma	19,57	20,96	22,60	22,31	85,44	
Promedio	1,96	2,10	2,26	2,23	2,14	
Varianza	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	
1190°C						
Cuenta	10	10	10	10	40	
Suma	38,16	39,10	40,32	38,91	156,50	
Promedio	3,82	3,91	4,03	3,89	3,91	
Varianza	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	
Total						
Cuenta	20	20	20	20		
Suma	57,73	60,06	62,92	61,22		
Promedio	2,89	3,00	3,15	3,06		
Varianza	0,91	0,87	0,83	0,73		
ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
TEMPERATURAS	63,12711	1	63,1271085	71340,2416	1,2593E-109	3,97389699
TRATAMIENTOS	0,71211	3	0,2373692	268,2521	5,46179E-39	2,73180701
Interacción	0,10929	3	0,0364301	41,1698	1,3203E-15	2,73180701
ERROR	0,06371	72	0,0008849			
Total	64,01222	79				

El resumen del análisis de varianza presentado en el cuadro 4.4 permite ver que tanto la temperatura, el porcentaje de lodo como la interacción de los dos factores, presentan estadísticamente diferencias significativas entre las medias de la fuerza de rotura de cada una de la pruebas, ya que los valores de F calculados son mayores que el valor F tabulado; además se confirma con los resultados de P-valor, que en todos los casos dio menor al nivel de significancia α .

El resumen del análisis de varianza presentado en el cuadro 4.5 permite ver que tanto la temperatura, el porcentaje de lodo como la interacción de los dos factores, presentan estadísticamente diferencias significativas de las medias de la resistencia a la flexión de cada una de la pruebas, ya que los valores de F calculados son mayores que el valor F tabulado; además se confirma con los resultados de P-valor, que en todos los casos dio menor al nivel de significancia α .

Cuadro 4.3 ANOVA absorción (%).

Análisis de varianza de dos factores con varias muestras por grupo						
RESUMEN	PTN	1%	5%	10%	Total	
1120°C						
Cuenta	10	10	10	10	40	
Suma	108,51	108,19	108,63	117,67	443,00	
Promedio	10,85	10,82	10,86	11,77	11,08	
Varianza	0,03	0,20	0,01	0,01	0,22	
1190°C						
Cuenta	10	10	10	10	40	
Suma	73,29	74,52	86,25	106,76	340,82	
Promedio	7,33	7,45	8,62	10,68	8,52	
Varianza	0,02	0,03	0,02	0,01	1,87	
Total						
Cuenta	20	20	20	20		
Suma	181,80	182,70	194,88	224,43		
Promedio	9,09	9,14	9,74	11,22		
Varianza	3,29	3,09	1,33	0,32		
ANÁLISIS DE VARIANZA						
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
TEMPERATURA	130,51570	1	130,515703	3062,92258	9,47279E-61	3,97389699
TRATAMIENTO	59,40395	3	19,801318	464,69431	5,09002E-47	2,73180701
Interacción	19,20335	3	6,401116	150,22040	6,48453E-31	2,73180701
ERROR	3,06803	72	0,042611			
Total	212,19103	79				

Todos los resúmenes de los análisis de varianza de las características técnicas presentados anteriormente, confirman la incidencia que sobre ellas tienen los factores estudiados.

Cuadro 4.4 ANOVA fuerza de rotura (kg-f).

Análisis de varianza de dos factores con varias muestras por grupo						
RESUMEN	PTN	1%	5%	10%	Total	
1120°C						
Cuenta	10	10	10	10	40	
Suma	1353,92	1307,67	1416,76	1377,62	5455,96	
Promedio	135,39	130,77	141,68	137,76	136,40	
Varianza	153,82	202,02	201,01	92,33	165,82	
1190°C						
Cuenta	10	10	10	10	40	
Suma	2238,05	2210,55	2197,34	2015,51	8661,44	
Promedio	223,80	221,06	219,73	201,55	216,54	
Varianza	171,70	181,80	117,92	125,94	216,84	
Total						
Cuenta	20	20	20	20	80	
Suma	3591,97	3518,22	3614,09	3393,12	14117,38	
Promedio	179,60	175,91	180,70	169,66	176,44	
Varianza	2211,25	2327,07	1754,51	1174,19	3477,02	
ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
TEMPERATURAS	128438,86	1	128438,856	824,285983	3,67562E-41	3,97389699
TRATAMIENTOS	1489,28	3	496,425	3,185923	0,02881877	2,73180701
Interacción	2215,59	3	738,529	4,739681	0,004499306	2,73180701
ERROR	11218,92	72	155,818			
Total	143362,64	79				

Cuadro 4.5 ANOVA resistencia a la flexión (kg/cm²).

Análisis de varianza de dos factores con varias muestras por grupo						
RESUMEN	PTN	1%	5%	10%	Total	
1120°C						
Cuenta	10	10	10	10	40	
Suma	156,06	156,26	164,33	151,85	628,49	
Promedio	15,61	15,63	16,43	15,18	15,71	
Varianza	1,92	2,97	2,49	1,14	2,18	
1190°C						
Cuenta	10	10	10	10	40	
Suma	272,00	277,97	268,25	235,41	1053,62	
Promedio	27,20	27,80	26,82	23,54	26,34	
Varianza	3,77	3,07	1,62	1,48	5,10	
Total						
Cuenta	20	20	20	20	80	
Suma	428,06	434,23	432,57	387,26	1782,12	
Promedio	21,40	21,71	21,63	19,36	22,28	
Varianza	38,07	41,84	30,37	19,61	32,45	
ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
TEMPERATURA	2259,2790	1	2259,27899	979,27895	1,17183E-43	3,97389699
TRATAMIENTOS	74,8234	3	24,94114	10,81067	6,02021E-06	2,73180701
Interacción	42,6599	3	14,21996	6,16361	0,000866493	2,73180701
ERROR	166,1101	72	2,30708			
Total	2542,8723	79				

A continuación se presenta el análisis del porque estos dos factores pueden causar dicho comportamiento:

En el caso del factor porcentaje de lodo, el comportamiento mostrado por las diferentes dosificaciones, se puede asociar a la presencia del CaCO_3 en el lodo, ya que este compuesto en las arcillas prensadas, durante el proceso de cocción se descompone en CaO y CO_2 , la liberación del anhídrido carbónico conduce al aumento de la porosidad y la expansión dimensional del soporte, además de formar silicatos de calcio con la sílice de la arcilla [48]. Es por lo anterior, que en el caso de las pérdidas por calcinación en la medida que se incrementó el porcentaje de lodo, hay mayor cantidad de carbonato, por consiguiente al descomponerse habrá mayor pérdida de peso; además que la presencia de materia orgánica, tanto en el lodo como en la arcilla, también aportaran en dichas pérdidas de peso. El anterior comportamiento coincide con los resultados mostrados por [26, 51]. En el caso de la absorción, esta característica está fuertemente influenciada por la salida del anhídrido carbónico del soporte, al hacerlo, forma poros y canales que se comunican con la parte exterior del soporte; derivado de lo anterior, a mayor porcentaje de lodo se libera más CO_2 y por ende queda mayor porosidad, debido a lo cual habrá más espacios vacíos para ser ocupado por el agua con que se realiza la prueba de absorción. Los anteriores resultados coinciden con los reportados en [52, 53, 54]. Por otro lado la porosidad que se genera influye fuertemente en la fuerza de rotura y como resultado en la resistencia a la flexión; es por eso que a mayor cantidad de lodo la fuerza de rotura y la resistencia a la flexión su tendencia fue a disminuir. Este comportamiento coincide con lo reportado en [53, 55]. Finalmente, para el caso de la contracción se puede decir que solo en las dosificaciones con más alto porcentaje de lodo, quedo de manifiesto la función de estabilizador dimensional que tiene el CaCO_3 en los soportes; ya que en estas, el valor de la contracción prácticamente quedo igual a la del patrón.

Para analizar el factor temperatura se debe decir que esta se asocia fuertemente con el fenómeno de la sinterización, la cual se da en el proceso de cocción de las piezas cerámicas. La sinterización se define como un proceso de consolidación bajo el efecto de la temperatura, de un polvo aglomerado de un material granular no cohesivo. Cuyas partículas del polvo de partida se soldán o pegan unas con otras para crear un sólido adhesivo mecánicamente, generalmente un policristal. En los aluminosilicatos la sinterización se conoce con el nombre de vitrificación, debido a la formación de una abundante fase líquida, resultado de la fusión de algunos de los componentes iniciales o de los productos de la reacción entre dichos componentes. Este líquido llena los espacios entre las partículas no fundidas y la consolidación ocurre principalmente por la penetración del líquido

dentro de los intersticios debido a fuerzas capilares, cuando el líquido se solidifica durante el proceso de enfriamiento, da como resultado fases cristalinas o vidrios amorfos. No obstante, la cantidad de líquido no debe ser excesiva, y su viscosidad no debe ser muy baja, de otra manera la pieza colapsará bajo su propio peso, causándole deformaciones. La sinterización incluye cuatro fenómenos que tienen lugar al mismo tiempo y, a menudo compiten entre sí:

- Consolidación: desarrollo de cuellos que soldan las partículas entre sí;
- Densificación: reducción de la porosidad, por lo tanto se da la contracción general de la pieza;
- Engrosamiento del grano: engrosamiento de las partículas y los granos;
- Reacciones fisicoquímicas: en el polvo, a continuación, en el material bajo la consolidación [49].

Habiendo comentado lo anterior, ahora si puede entrar analizar la incidencia que tiene el factor temperatura en los resultados obtenidos. En primer lugar, el comportamiento de la contracción que fue mayor en todas las dosificaciones cocidas a 1190°C, con respecto a las cocidas a 1120°C; Esto se asocia a que a mayor temperatura es mayor la cantidad de material que se funde, por consiguiente se forma más fase líquida que se deposita en los espacios vacíos de la pieza, generando la contracción. El anterior comportamiento coincide con lo reportado en [54, 58, 59]. Asociado a lo anterior está el comportamiento de la absorción, la cual es menor en las dosificaciones cocidas a mayor temperatura, por las mismas razones expresadas anteriormente; a más fase líquida que llena los poros, menos espacios vacíos por para ser ocupados por el agua en la prueba, coincidiendo con los resultados reportados en [54, 58, 59]. De igual forma se ven afectadas la fuerza de rotura y por ende la resistencia a la flexión, ya que la fase líquida además de llenar los poros y densificar la pieza, sirve como agente ligante entre las diferentes partículas, haciendo que estas dos características siempre sean mayor en las dosificaciones cocidas a 1190°C. Este comportamiento también fue reportado en [55, 56, 57, 58, 59]. Finalmente para las pérdidas por calcinación, se puede decir que las ligeras diferencias que se muestran en las 3 primeras dosificaciones se pueden asociar a las reacciones que se dan en el material a las diferentes temperaturas.

El análisis de los resultados de estas pruebas permite evidenciar que bajo las condiciones que se trabajó, se ven afectadas las propiedades técnicas de las

probetas. Pudiendo afirmar que un 10% de lodo adicionado a la arcilla sería contraproducente. A pesar que no se debería comparar porque los procesos realizados fueron totalmente diferentes², alguno de los autores consultados [23, 24, 25, 26, 27] reportaron que alcanzaron porcentajes hasta de un 15% de lodo de adición a la arcilla, sin que se afectaran las características técnicas del producto.

4.2.2 Prueba de lixiviación para características de toxicidad TCLP

Como se puede observar en la tabla 3.10 y la gráfica 3.6 a mayor porcentaje de lodo adicionado y a menor temperatura la cantidad de metales Cu, Cr y Ni extraídos por el fluido se hace mayor; coincidiendo con lo reportado por [59, 60, 61]. Este comportamiento muestra que a temperaturas más altas, ya sea por la mayor presencia de fase líquida formada, la cual puede microencapsular el lodo durante la solidificación dada en el proceso de enfriamiento, o por las reacciones que se dan durante la cocción, donde los metales del lodo se convierten en óxidos, los cuales son menos solubles que los hidróxidos del lodo [61, 62]; permite la inmovilización de los metales tóxicos evitando que estos lleguen al medio ambiente.

A continuación se presentan los cuadros con los análisis de varianza a un nivel de significancia $\alpha=0.05$, para cada uno de los metales de interés con respecto a las variables analizadas.

En los resúmenes del análisis de varianza presentados en los cuadros 4.6, 4.7 y 4.8 permite ver que tanto la temperatura, el porcentaje de lodo como la interacción de los dos factores, presentan estadísticamente diferencias significativas entre las medias de cada una de las pruebas, ya que los valores de F calculados son mayores que el valor para F tabulado; además se confirma con los resultados de P-valor, que en todos los casos dio menor al nivel de significancia α . Por lo anterior es que estas dos variables son muy importantes a la hora de tomar la decisión de hacerle este tipo de tratamiento a los lodos.

² Este trabajo se intentó hacer lo más cercano posible a la realidad de un proceso industrial, prensado en seco, cocción en horno de rodillos monoestrato, tiempos, temperaturas y ciclos de procesos etc. Mientras que en la totalidad de los estudios consultados se trabajó con muestras extruidas, cocción en muflas, tiempos y rampas de calentamientos largos etc.

Cuadro 4.6 ANOVA para el Ni.

Análisis de varianza de dos factores con varias muestras por grupo						
RESUMEN	PTN	1%	5%	10%	Total	
1120°C						
Cuenta	2	2	2	2	8	
Suma	0,000	0,222	0,865	2,134	3,221	
Promedio	0,000	0,111	0,4325	1,067	0,402625	
Varianza	0,000	0,000098	0,0002645	5E-05	0,197041411	
1190°C						
Cuenta	2	2	2	2	8	
Suma	0,000	0,148	0,995	1,679	2,822	
Promedio	0,000	0,074	0,4975	0,8395	0,35275	
Varianza	0,000	0,000002	6,05E-05	0,0007605	0,131549643	
Total						
Cuenta	4	4	4	4		
Suma	0,000	0,370	1,860	3,813		
Promedio	0,000	0,093	0,465	0,953		
Varianza	0,000	0,000489667	0,001516667	0,01752225		
ANÁLISIS DE VARIANZA						
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
TEMPERATURAS	0,0099501	1	0,00995006	64,427762	4,26334E-05	5,31765507
TRATAMIENTOS	2,2515017	3	0,75050056	4859,574666	2,22605E-13	4,06618055
Interacción	0,0474002	3	0,01580006	102,307163	1,01436E-06	4,06618055
ERROR	0,0012355	8	0,00015444			
Total	2,3100874	15				

Cuadro 4.7 ANOVA para el Cu.

Análisis de varianza de dos factores con varias muestras por grupo						
RESUMEN	PTN	1%	5%	10%	Total	
1120°C						
Cuenta	2	2	2	2	8	
Suma	0,000	0,866	6,978	9,613	17,457	
Promedio	0,000	0,433	3,489	4,806	2,182	
Varianza	0,000	0,00240818	0,00029768	0,116886125	4,706753063	
1190°C						
Cuenta	2	2	2	2	8	
Suma	0,000	0,464	1,625	3,360	5,449	
Promedio	0,000	0,232	0,813	1,680	0,681	
Varianza	0,000	0,00169362	0,000018	0,03011058	0,484773917	
Total						
Cuenta	4	4	4	4		
Suma	0,000	1,330	8,603	12,973		
Promedio	0,000	0,333	2,151	3,243		
Varianza	0,000	0,014874497	2,38727563	3,306811923		
ANÁLISIS DE VARIANZA						
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
TEMPERATURAS	9,0109533	1	9,010953	476,095596	2,05298E-08	5,3176551
TRATAMIENTOS	28,2247560	3	9,408252	497,086955	1,99078E-09	4,0661806
Interacción	7,9645186	3	2,654840	140,269000	2,95901E-07	4,0661806
ERROR	0,1514142	8	0,018927			
Total	45,3516422	15				

Cuadro 4.8 ANOVA para el Cr.

Análisis de varianza de dos factores con varias muestras por grupo						
RESUMEN	PTN	1%	5%	10%	Total	
1120°C						
Cuenta	2	2	2	2	8	
Suma	0	6,175	36,996	64,780	107,951	
Promedio	0	3,087	18,498	32,390	13,494	
Varianza	0	0,00397	0,31681	0,10580	192,20017	
1190°C						
Cuenta	2	2	2	2	8	
Suma	0	1,672	5,512	7,040	14,223	
Promedio	0	0,836	2,756	3,520	1,778	
Varianza	0	0,0019158	0,0032482	0,0392000	2,3034165	
Total						
Cuenta	4	4	4	4		
Suma	0	7,85	42,51	71,82		
Promedio	0	1,96	10,63	17,96		
Varianza	0	1,691712	82,712306	277,873967		
ANÁLISIS DE VARIANZA						
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
TEMPERATURAS	549,05159	1	549,05159	9326,87771	1,47548E-13	5,3176551
TRATAMIENTOS	823,74276	3	274,58092	4664,37524	2,62246E-13	4,0661806
Interacción	537,31142	3	179,10381	3042,48146	1,44674E-12	4,0661806
ERROR	0,47094	8	0,05887			
Total	1910,57671	15				

4.2.3 Superficie de fractura

Los resultados obtenidos en el análisis de la superficie de fractura detallado en el punto 3.2.8; mostraron que en las probetas cocidas a 1190°C dicha superficie era plana, suave, con poros de diferentes formas y de gran tamaño, y con bordes redondeados. Por otro lado, la superficie de las probetas cocidas a 1120°C, fue rugosa, granular, los poros se observaron más finos pero en mayor cantidad que a 1190°C, y con una tendencia a ser esféricos. El anterior comportamiento es una evidencia más y se puede asociar a la mayor formación de fase vítrea que se dio en las probetas cocidas a más alta temperatura. Lo anterior también concuerda con los resultados mostrados en las características técnicas, donde por ejemplo, la contracción y resistencia fueron más altas y la absorción de agua más baja. Este comportamiento también fue observado y reportado por [26,63, 64].

Para el caso de la comparación entre las diferentes dosificaciones, los análisis permitieron observar una mayor presencia de poros y canales a medida que se incrementó el porcentaje de lodo en las dosificaciones, es decir, a mayor cantidad de lodo mayor es la cantidad de poros y canales que se pudieron ver. Este comportamiento está íntimamente ligado a la descomposición del CaCO_3 presente en el lodo y su posterior salida de la pieza. Lo anterior concuerda y

confirma lo dicho en el análisis de los resultados realizados de las características técnicas, entre las que se resaltan mayores pérdidas por calcinación, mayor absorción de agua y por ende mayor porosidad, menor fuerza de rotura y por consiguiente menor resistencia a la flexión. Este comportamiento también fue observado y reportado por [26,64, 65, 66].

Con respecto a los resultados obtenidos de los análisis de DRX, se puede decir que en todas las muestras (con y sin lodo) se encontraron las mismas 4 fases cristalinas: cuarzo, mullita, aluminosilicato de calcio y óxido de hierro. Autores como [65, 67, 68, 69] también reportaron la aparición en sus piezas cocidas por encima de los 1000°C, de los mismos minerales y algunos otros, lo cual depende del tipo de arcilla de partida y de la temperatura alcanzada en la cocción. Los resultados anteriores indican que la adición del lodo no hizo que se formaran nuevas fases cristalinas (**apartado 3.2.9**) en las piezas cerámicas cocidas; y que si se tiene en cuenta la evidencia mostrada en la fotografía 31, donde se pudo apreciar lodo embebido en la fase vítrea. Se puede afirmar que la forma en que se retienen los metales dentro de la arcilla es por mecanismos de macro y microencapsulado.

4.2.4 Retención de metales

Teniendo en cuenta las cantidades de lodo adicionado en cada una de las dosificaciones, el material macerado que se tomó (50 g), el volumen de fluido de extracción que se usó (1000 mL); los cuales se reportan en el procedimiento del apartado 2.3 y las cantidades de metales extraídos que se reportan en la tabla 3.10, se realizan los cálculos matemáticos para determinar qué porcentaje de los metales quedo retenido en la arcilla. En la tabla 4.1 se reporta la cantidad inicial en mg/kg de metales contenidos en cada una de las dosificaciones y en la tabla 4.2 la cantidad en mg/kg de metales extraídos en la prueba de TCLP.

Tabla 4.1 Cantidad de metales en mg/kg adicionado a cada dosificación.

Dosificación	Metal mg/kg		
	Ni	Cr	Cu
1%	425	1365	503
5%	2125	6823	2516
10%	4251	13645	5032

De acuerdo a los resultados mostrados en las dos tablas mencionadas anteriores, para determinar qué cantidad de metales quedo retenido en la arcilla, el cálculo se realiza dividiendo el valor de lo extraído en la prueba de TCLP entre la

cantidad inicial adicionada a cada dosificación, el resultado se multiplica por 100, a ese valor se le resta 100 y el resultado se expresa en porcentaje ver tabla 4.3.

Sin tener en cuenta los límites especificados por la normatividad ambiental vigente, en la tabla 4.3 se puede apreciar que para el Ni sin importar la temperatura o dosificación siempre hay una retención superior al 99%; para el Cr a 1120°C sin importar la dosificación la retención está alrededor del 95% y a 1190°C muy cercano al 99%; finalmente para el Cu a 1120°C hubo una retención entre el 97% a 98% y a 1190°C mayor al 99%. En resumen todas las pruebas realizadas a 1190°C muestran una retención de metales muy cercana o superior al 99%. Por otro lado los valores de retención más bajos se obtuvieron con las pruebas realizadas a 1120°C y especialmente con el metal Cr alrededor del 95%.

Tabla 4.2 Cantidad de metales en mg/kg extraídos de cada dosificación en la prueba TCLP.

MUESTRA*	Ni mg/kg		Cr mg/kg		Cu mg/kg	
	1120°C	1190°C	1120°C	1190°C	1120°C	1190°C
0% A	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0% B	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1% A	2,35	1,50	60,85	17,33	7,97	5,22
1% B	2,07	1,46	62,64	16,10	9,36	4,06
5% A	8,87	9,84	377,92	54,31	70,02	16,19
5% B	8,42	10,05	362,00	55,92	69,53	16,31
10% A	21,24	16,41	652,40	73,20	91,29	31,15
10% B	21,43	17,18	643,20	67,60	100,96	36,05

*Nota: A y B corresponden a los duplicados de cada una de las dosificaciones.

Tabla 4.3 % de metales retenidos.

MUESTRA*	% Ni		% Cr		% Cu	
	1120°C	1190°C	1120°C	1190°C	1120°C	1190°C
0% A	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0% B	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1% A	99,45	99,65	95,54	98,73	98,42	98,96
1% B	99,51	99,66	95,41	98,82	98,14	99,19
5% A	99,58	99,54	94,46	99,20	97,22	99,36
5% B	99,60	99,53	94,69	99,18	97,24	99,35
10% A	99,50	99,61	95,22	99,46	98,19	99,38
10% B	99,50	99,60	95,29	99,50	97,99	99,28

*Nota: A y B corresponden a los duplicados de cada una de las dosificaciones.

Los estudios consultados no reportan la cantidad de metales retenidos en las pruebas realizadas, solo especifican si los resultados obtenidos cumplen o no con algún tipo de norma (DIN, EPA, EC etc.), por este motivo los obtenidos en este estudio no se comparan con otros.

4.3 Hidrometalurgia

En los resultados mostrados en la tabla 3.11 y la gráfica 3.7 se evidencio que sin importar el tamaño de partícula del lodo usado para la extracción, el comportamiento es similar, se obtuvieron valores muy idénticos para cada uno de los metales del lodo original y que se encuentran consignados en la tabla 3.2. El anterior comportamiento se puede asociar al hecho de que en el lodo los metales de interés se encuentran en forma de hidróxidos que son insolubles a pH's básicos, estos hidróxidos fácilmente reaccionan o se solubilizan al bajar el pH de la muestra con la solución de ácido sulfúrico. A continuación se presentan los cuadros con el análisis de varianza a un nivel de significancia $\alpha=0.05$, realizado para la extracción de los metales de interés.

En los resúmenes de los análisis de varianza presentados en los cuadros 4.9, 4.10 y 4.11 permiten ver que el tamaño de partícula estadísticamente no presentan diferencias significativas entre las medias de cada uno de los tratamientos, ya que los valores de F calculados para cada una de ellos son menores que el valor para F tabulado; además se confirma con los resultados de P-valor, que en todos los casos dio mayor al nivel de significancia α .

Cuadro 4.9 ANOVA para el Ni.

Análisis de varianza de un factor						
RESUMEN						
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza		
<125 μ m	2	8,12	4,06	0,0162		
125 μ m < 500 μ m	2	8,36	4,18	0,0032		
500 μ m < 2000 μ m	2	8,24	4,12	0,0002		
ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
TAMAÑO DE PARTICULA	0,0144	2	0,0072	1,102040816	0,4376891	9,552094496
ERROR	0,0196	3	0,006533333			
Total	0,034	5				

Cuadro 4.10 ANOVA para el Cr.

Análisis de varianza de un factor						
RESUMEN						
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza		
<125µm	2	26,3	13,15	0,0882		
125µm < 500µm	2	27,78	13,89	0,08		
500µm < 2000µm	2	27,74	13,87	0,1152		
ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
TAMAÑO DE PÁRTICULA	0,710933333	2	0,355466667	3,762879323	0,152160445	9,552094496
ERROR	0,2834	3	0,094466667			
Total	0,994333333	5				

Cuadro 4.11 ANOVA para el Cu.

Análisis de varianza de un factor						
RESUMEN						
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza		
<125µm	2	9,92	4,96	0,0162		
125µm < 500µm	2	10,2	5,1	0,0002		
500µm < 2000µm	2	9,95	4,975	0,00045		
ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
TAMAÑO DE PÁRTICULA	0,023633333	2	0,011816667	2,103857567	0,268525455	9,552094496
ERROR	0,01685	3	0,005616667			
Total	0,040483333	5				

Del proceso de extracción quedó un residuo sólido equivalente aproximadamente al 64% (tabla 3.12) en peso del lodo original el cual está compuesto mayoritariamente por CaSO_4 , CaCO_3 e Ca(OH)_2 , lo cual concuerda con el tipo de tratamiento que se usa para tratar las aguas industriales, donde se usa como agente coagulante caliza que al reaccionar con el H_2SO_4 forma el sulfato y los otros dos se dan por su poca solubilidad. Es evidente que este tipo de tratamiento lo que hace es multiplicar el residuo peligroso tres veces, ya que como se dijo solo alrededor del 36% pertenece a los metales pesados, lo demás corresponde a lo que se adiciona en el tratamiento de las aguas residuales industriales. Este es un primer residuo a tener en cuenta, ya que al haberle quitado los metales pesados se podría pensar en hacer uso de él en algún otro proceso (por ejemplo:

como fertilizante de plantas o corrector de suelos alcalinos). Los autores consultados no hacen referencia de este ni ningún otro residuo dejado durante los procesos por ellos realizados.

Del proceso realizado para separar los metales modificando el pH de la solución que los contienen y cuyos resultados se muestran en las tablas 3.13 y 3.14, es evidente que dicha modificación no tiene un efecto relevante en la separación de los mismo, ya que como se ve a ambos pH se obtiene mezcla de los metales, lo que quiere decir que no vale la pena invertir en hacer la separación fraccionada modificando el pH de la solución. Aunque la literatura muestra que la modificación del pH puede ayudar en la separación de los metales, las concentraciones tan altas en que se encuentran los metales de interés hacen difícil dicha separación [50].

Al realizar la relación entre la suma de las cantidades extraídas a pH5 y pH10 entre el valor esperado, los cuales se relacionan en la tabla 3.14 se puede determinar cuál fue la eficiencia en la extracción de los metales en la precipitación tabla 4.4.

Tabla 4.4 Eficiencia en la precipitación de los metales.

Muestra	% metal precipitado		
	Cu	Ni	Cr
< 125 μm	95,34	95,89	95,83
125 $\mu\text{m} \leq 500 \mu\text{m}$	96,54	92,90	95,04
500 $\mu\text{m} \leq 2000 \mu\text{m}$	98,17	96,97	97,99
Promedio	96,68	95,25	96,29

La tabla 4.4 muestra que el proceso de precipitación de los metales a los diferentes pH's tuvo en promedio una eficiencia del 96,68% para el Cu, del 95,25% para el Ni y del 96,29% para el Cr. Demostrando que el proceso de precipitación es aceptable para separar los metales disueltos en la solución acida.

Una cosa a tener en cuenta es que en el proceso se genera un residuo líquido que no puede ser vertido al sistema de alcantarillado (tablas 3.15 y 3.17), por tal motivo este se debe tratar antes de verterlo. En este trabajo se propone una posible forma de tratarlo, que es destilar el líquido, proceso después del cual queda un líquido que ahora si se puede verter al sistema de alcantarillado (tabla 3.16) o se puede usar nuevamente en el proceso, además se genera un segundo residuo sólido, compuesto mayoritariamente por sulfato de sodio (tablas 3.18, 3.19 y gráfico 3.13) que también se podría pensar en usar en algún otro proceso

(por ejemplo: como agente desecante o en la fabricación de vidrio, etc.). Se debe mencionar que teniendo en cuenta que para el proceso se partió de un volumen de 100 mL de solución, y finalmente se obtuvo un volumen del líquido destilado de casi 300 mL, se puede afirmar que el residuo líquido se triplicó en volumen. Hasta acá van quedando dos residuos sólidos y uno líquido.

Finalmente con el fin de proponer un uso a los metales extraídos del lodo, se hizo una prueba utilizándolos como pigmentos cerámicos, que aunque no dieron una tonalidad muy fuerte, al menos no dañan la calidad superficial del esmalte. Esta es otra opción a tener en cuenta.

4.3.1 Extracción de metales

Para determinar qué tan eficiente fue el proceso en la extracción de los metales de interés presentes en el lodo, se debe hacer la relación de los contenidos de metales extraídos para cada una de las granulometrías entre las cantidades reportadas en la caracterización del lodo.

En la tabla 4.5 se pueden ver las cantidades en mg/kg de metales extraídos para cada una de las granulometrías analizadas y el lodo, bases para realizar los cálculos de la eficiencia del proceso. Los resultados de dichos cálculos se muestran en la tabla 4.6.

Tabla 4.5 Contenido mg/kg de los metales de interés para cada una de las granulometrías probadas y el lodo.

Muestra	Contenidos de los metales mg/kg		
	Ni	Cr	Cu
< 125 μm	39694	133642	50464
	41520	129428	48723
125 μm \leq 500 μm	41448	136870	50866
	42205	140902	51118
500 μm \leq 2000 μm	41099	136343	49597
	41330	141143	49944
LODO	42507	136453	50318

En la tabla 4.6 se puede apreciar que sin importar la granulometría usada para la extracción, en promedio la eficiencia fue del 96,96% para el Ni, del 99,95% para el Cr y del 99,60% para el Cu.

Tabla 4.6 Eficiencia en la extracción los metales de interés.

Muestra	% Metales recuperados		
	Ni	Cr	Cu
< 125 μm	93,38	97,94	100,29
	97,68	94,85	96,83
125 μm \leq 500 μm	97,51	100,00	101,09
	99,29	100,00	101,59
500 μm \leq 2000 μm	96,69	99,92	98,57
	97,23	100,00	99,26
PROMEDIO	96,96	99,95	99,60

De este proceso se puede decir que los resultados son bien satisfactorios, ya que obtener 2 de los 3 metales de interés con más del 99% de recuperación en promedio, y el tercero el más bajo en casi con un 97%, deja ver las bondades del proceso bajo las condiciones que se trabajó, las cuales distan de las usadas por otros investigadores. En los estudios consultados [9, 11, 12, 13, 14, 15] se reporta que los máximo recuperado fue 95% de Cu, el 98% de Ni y de Cr que siempre fue el más bajo de 25%. Con respecto al Cr muchos de los autores no les interesaba recuperarlo, porque económicamente para ellos eran más valiosos el Cu y el Ni.

4.4 Pirometalurgia

De las pruebas que se realizaron para evaluar este proceso es evidente que la que mostró resultados que son prometedores es la primera, la que se realizó totalmente dentro del horno de inducción, con lo cual se aprovechó la agitación del baño que se da en el horno. Las demás pruebas que se realizaron fuera del horno, obligaron a que se hiciera una agitación o mezcla manual, la cual se vio condicionada por el rápido enfriamiento y posterior solidificación del metal; que dejaron como resultado la falta de integración del lodo con el metal líquido, ya fuera porque la baja densidad del lodo hacia que este nadara en el metal líquido o la presencia de carbonato que durante su descomposición hicieran que saltara del crisol.

Con respecto a la primera prueba se debe decir que desafortunadamente el crisol que se encontraba en el horno era de bajo aluminio y alto contenido de sílice, la cual en los materiales refractarios tiene comportamiento ácido, y como el lodo tiene dentro de sus componentes carbonato de calcio, el cual genera una escoria de tipo básica; dicha escoria reaccionó con el crisol que ya estaba desgastado haciendo que este se perforara dañándolo.

4.4.1 Retención de metales

Para este punto y con la finalidad única de tener un punto de comparación de los resultados para con los dos otros procesos evaluados, y teniendo en cuenta que este proceso no se pudo realizar de la mejor manera posible; se toman los resultados obtenidos de la prueba más satisfactoria que fue la piloto dentro del horno de inducción, para realizar los cálculos del porcentaje de retención de metales en la prueba. En el cálculo se tiene en cuenta la cantidad de cada uno de los metales de interés (Cu, Ni y Cr) contenidos en los 150 g de lodo adicionado, ese valor se divide entre la masa total adicionada al horno de inducción que finalmente fue de 5.15 kg (5 kg del metal base y 0,15 kg de lodo), al resultado se le suma la cantidad de metales de interés que había en el metal sin lodo (tabla 2.4), el resultado final será el valor teórico que se esperaría diera en el análisis químico realizado al metal con lodo. Finalmente para determinar el porcentaje de retención de metales de interés en la prueba, se divide el valor obtenido de dichos metales en el análisis químico realizado al metal con lodo (tabla 2.4) entre el valor teórico calculado, cuyo resultado se expresa en porcentaje (Cuadro 4.12).

Cuadro 4.12 Datos y parámetros para calcular el porcentaje de retención de metales en la prueba de pirometalurgia.

Parámetro	Metales de interés		
	Ni	Cr	Cu
Metales en 150 g de lodo	6376 mg	20468 mg	7548 mg
mg metales dividido en carga total. Resultado en porcentaje.	0,124%	0,397%	0,147 %
Cantidad de metal en lodo más el inicial. (teorico)	0,193%	0,583%	0,210%
Porcentaje de Recuperación	99,06%	91,70%	94,96%

En el cuadro 4.12 se puede observar que en el proceso pirometalurgico bajo las salvedades mencionadas, presentó una retención de metales del 99,06% para el Ni, 91,70% para el Cr y 94,96% para el Cu. Valores estos muy buenos para la prueba. Hay que mencionar que de los estudios consultados [17, 18, 19, 20] no

hacen referencia a cantidades de metal recuperado, solo se menciona que una parte de los metales queda en el metal y otra va a la escoria.

4.5 Ventajas y desventajas de los procesos evaluados

Proceso	Ventajas	Desventajas
Estabilización Solidificación	<ul style="list-style-type: none"> Alta retención de metales, más del 99% para cada uno; Cu, Cr y Ni. Por tal motivo disminuye la movilidad del tóxico a el ambiente. No se deben hacer adiciones o modificaciones al proceso. No genera residuos o subproductos 	<ul style="list-style-type: none"> De los metales contenidos en el lodo no se hace ningún aprovechamiento. En cantidades $\geq 10\%$ de lodo se afectan las propiedades técnicas del producto. Modifica el color del biscocho hacia tonos oscuros.
Hidrometalurgia	<ul style="list-style-type: none"> Buena recuperación de los metales de interés: 96.96% Ni, 99.60% Cu y 99.95% Cr. Por tal motivo disminuye la movilidad del tóxico a el ambiente Se le puede dar valor o reusó a los metales extraídos. 	<ul style="list-style-type: none"> Se generan dos residuos sólidos y uno líquido. Deben realizarse estudios complementarios para determinar qué hacer con los metales recuperados.
Pirometalurgia	<ul style="list-style-type: none"> Buena recuperación de los metales de interés: 96.06% Ni, 94.96% Cu y 91.70% Cr. Por tal motivo disminuye la movilidad del tóxico a el ambiente. No generaría más residuos o subproductos del normal al proceso. Puede llegar a dar valor o reusó a los metales de interés. 	<ul style="list-style-type: none"> Para poderse realizar se requiere de condiciones y elementos específicos (crisol de magnesita), lo que demanda de mayor inversión económica como en seguridad.

5. Conclusiones y recomendaciones

5.1 Conclusiones

- La caracterización del lodo permite evidenciar que los metales de mayor porcentaje hallados en él, como lo son el Cu, Ni, Cr y Ca; están presentes los tres primeros debido a que en el proceso de su procedencia se consumen materia primas con sales de dichos metales, el cuarto procede del tipo de tratamiento que se les realizan a las aguas del proceso de cromado. Este último es el responsable del comportamiento del lodo frente a la temperatura.
- De la evaluación del proceso de estabilización / solidificación, se puede concluir que el uso de arcilla para la elaboración de productos cerámicos para pisos y paredes, es una muy buena opción para el tratamiento de lodos procedentes de procesos galvánicos, pudiendo retener más del 99% de los metales peligrosos en su interior. Aunque no se le saque algún tipo de valor a los lodos, el solo hecho de pensar en la eliminación de un pasivo ambiental es más que suficiente. Presenta el inconveniente de no ser efectivo para el cromo a una temperatura de 1120°C y en cantidades mayores al 1%.
- Del proceso de estabilización / solidificación se puede decir que entre más fase vítrea se forme, mejor será la retención de metales en la arcilla; ya que como se vio en los resultados, no se evidencio que el lodo genera nuevas fases cristalinas que le quiten o le aporten a las propiedades de la arcilla cocida. También fue evidente que dos de los mecanismos por los cuales se da la retención de los metales en la arcilla son el macro y el microencapsulado. Este último por la retención del lodo en la fase vítrea. Por tal motivo este sería un muy buen parámetro a tener en cuenta al momento de poner en práctica el anterior proceso evaluado.
- Al momento de llevar a la práctica el proceso de estabilización / solidificación se debe tener muy en cuenta la cantidad de lodo que se vaya a adicionar en la arcilla; debido a como se vio en los resultados obtenidos, con un 10% de lodo

las propiedades mecánicas, técnicas y estéticas del producto se ven seriamente afectadas. Esta afectación se debió a la presencia de CaCO_3 en el lodo, que al descomponerse en CaO y CO_2 en el proceso de cocción, permiten que se formen más poros en el producto, dejando más espacios vacíos con lo cual características como la absorción de agua y la resistencia a la flexión serán afectadas.

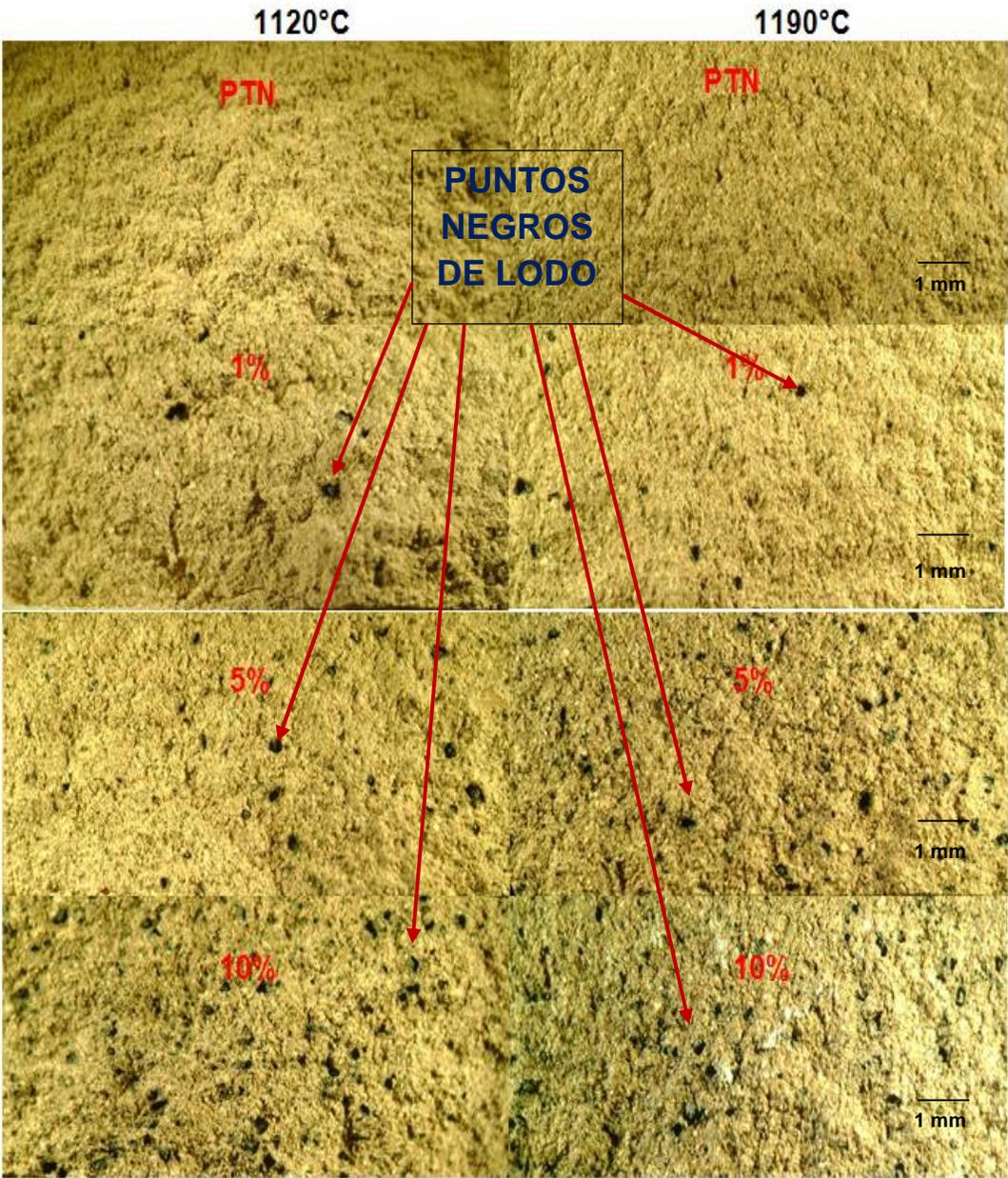
- De la evaluación del proceso de la hidrometalurgia se puede concluir que el uso de ácido sulfúrico 1:1 en relación sólido / líquido 1/10, son una buena concentración y cantidad de mezcla, para la extracción de los metales Cu, Ni y Cr contenidos en el lodo con tamaño de partícula hasta de 2 mm. Con lo cual se consiguió recuperaciones de 96,96% de Ni, 99,60% de Cu y 99,95 de Cr.
- Del proceso de la hidrometalurgia que da un residuo sólido compuesto mayoritariamente por CaSO_4 , correspondiente al 64% en peso del lodo original. Esto lo que confirma una vez más, es que el tipo de proceso de tratamiento de las aguas residuales no es el más adecuado, ya que está triplicando el peso del residuo.
- Los metales extraídos en el proceso de la hidrometalurgia no tienen ningún tipo de valor ni económico ni ambiental. Por tal motivo el proceso de la hidrometalurgia debe complementarse con otro u otros que permitan la valorización, uso o reusó de los metales.
- En este estudio para el proceso de la hidrometalurgia se propuso separar los metales por su precipitación en medio básico, el cual permitió tener una buena recuperación de los metales: 96,68% de Cu, 95,25% de Ni y 96,29 de Cr. Pero se generaron dos residuos; uno líquido que luego de su correspondiente tratamiento, genera uno sólido, que según los resultados está compuesto mayoritariamente por sulfato de sodio.
- De la evaluación del proceso de la pirometalurgia se puede concluir que para este proceso es vital la agitación dentro del baño fundido, lo cual permite que halla o se dé la integración de los metales contenidos en el lodo en el metal líquido.

5.2 Recomendaciones

Para futuras investigaciones o complementos a esta, se dejan las siguientes recomendaciones.

- Realizar el proceso de la pirometalurgia pero esta vez usando en el horno de inducción un crisol de alta alúmina o magnesia, los cuales están diseñados para soportar una escoria de tipo básica, como la que se generan del uso del lodo.
- En el proceso de la hidrometalurgia luego de precipitar y extraer los metales como hidróxidos, probar hacer una reducción de los mismos con hidrogeno, a fin de tratar de obtenerlos en su forma metálica.
- El residuo blanco de CaSO_4 sería interesante probarlo como agente fertilizante que aporte S a algún tipo de leguminosa, comparándolo frente a un fertilizante de tipo comercial. De igual manera se podría hacer con el Na_2SO_4 , pero usarlo como agente desecante o en la preparación de por ejemplo un vidrio.
- Para el proceso de estabilización / solidificación sería interesante usar lodos procedentes de diferentes procesos, por ejemplo: Lodos procedentes de PTAR de curtiembres, galvanizados, pavonados, cincados, entre otros. Así como sería interesante conseguir dosificaciones de arcillas de diferentes empresas en Colombia para probarlas con una clase de lodo.
- Teniendo en cuenta que los resultados obtenidos en los DRX dejar ver que a mayor porcentaje de lodo adicionado, hubo modificación en algunos picos o en las intensidades de los mismos; se recomienda realizar análisis de DRX a todas las probetas elaboradas y así poder confirmar dicho comportamiento.

A. Anexo: imágenes fotográficas de la superficie de fractura tomadas al estereoscopio 16X.

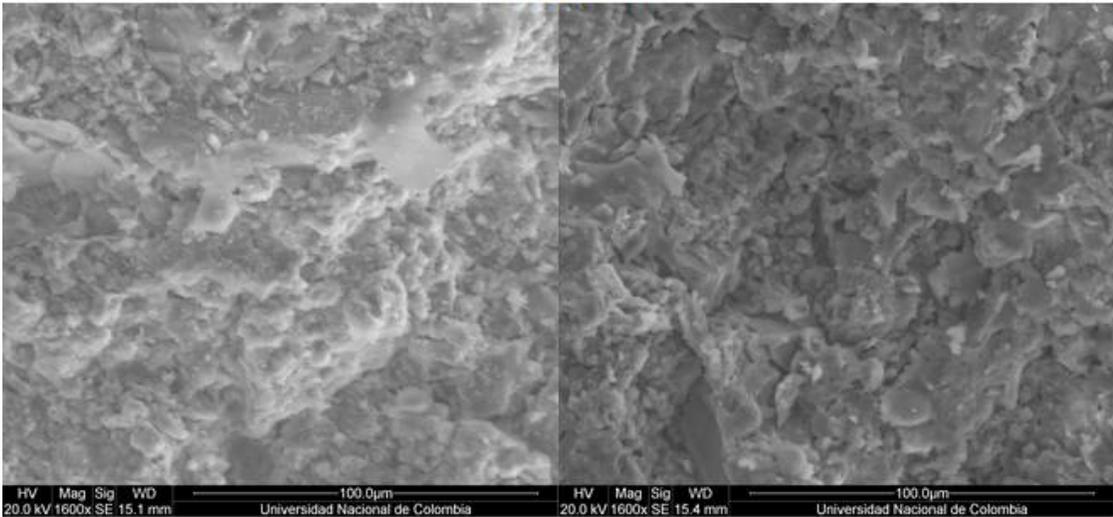


B. Anexo: imágenes superficie de fractura por SEM 1600X.

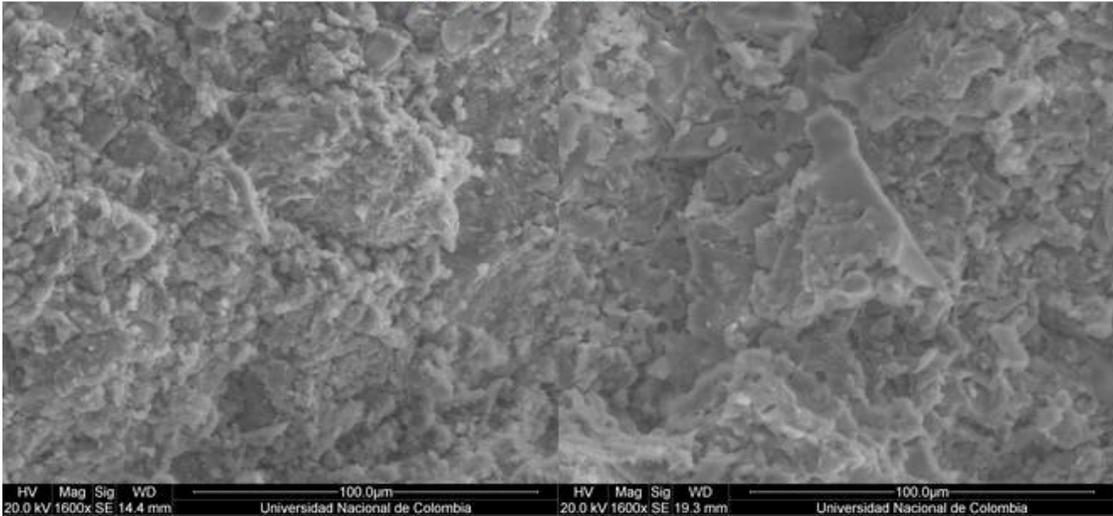
1120°C

1190°C

PATRONES



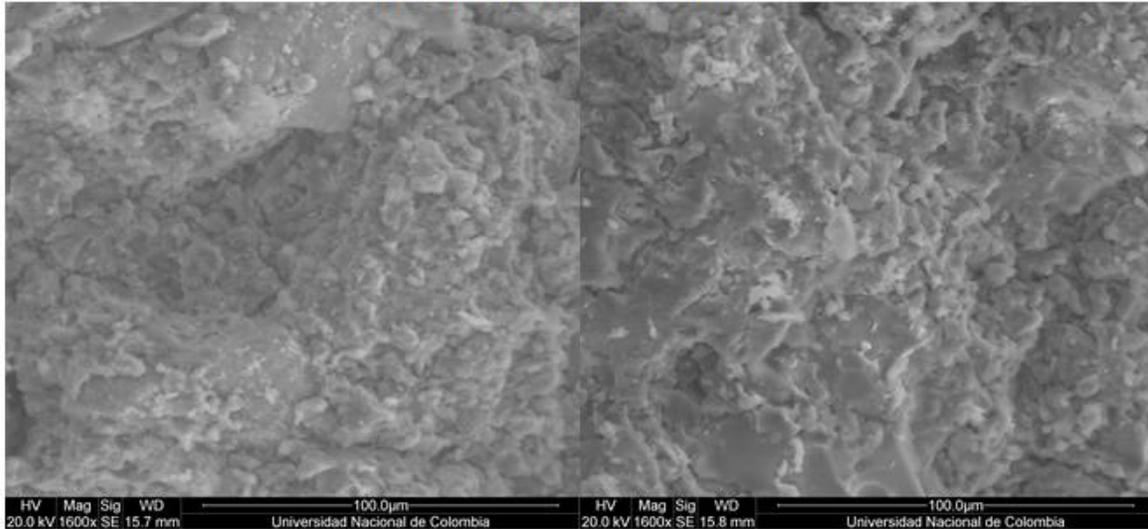
DOSIFICACIONES 1%



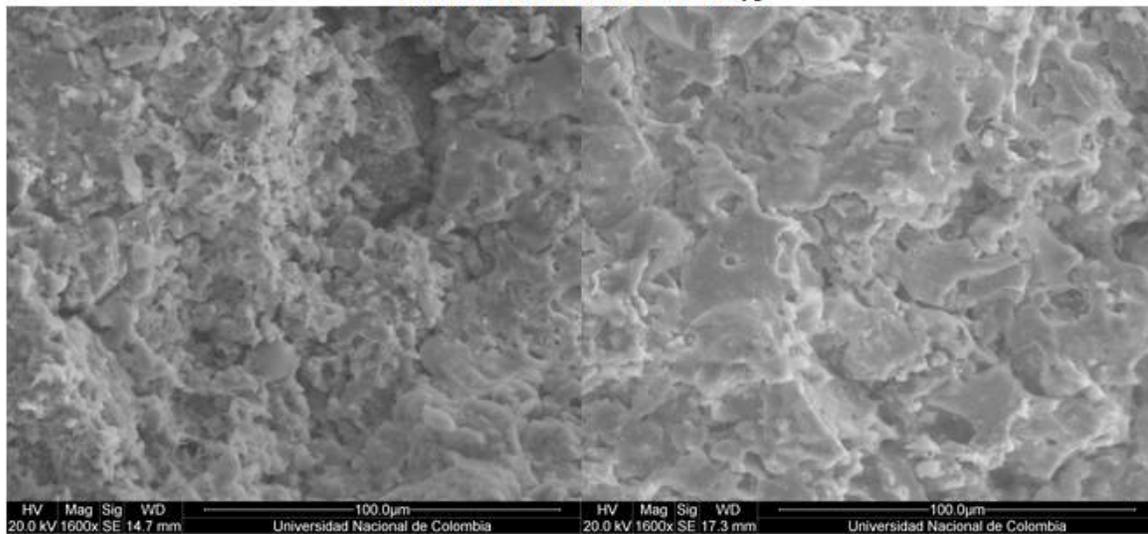
1120°C

1190°C

DOSIFICACIONES 5%



DOSIFICACIONES 10%

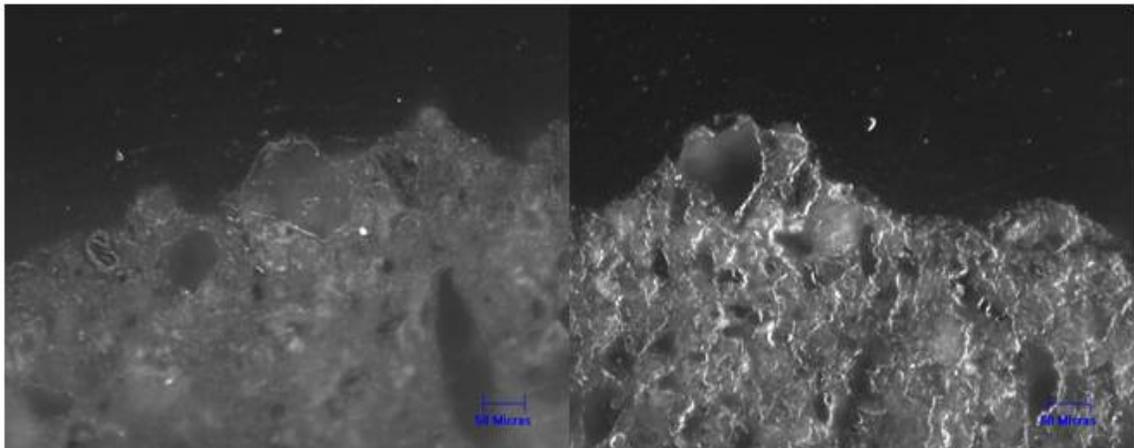


C. Anexo: imágenes ceramograficas superficie de fractura 200X.

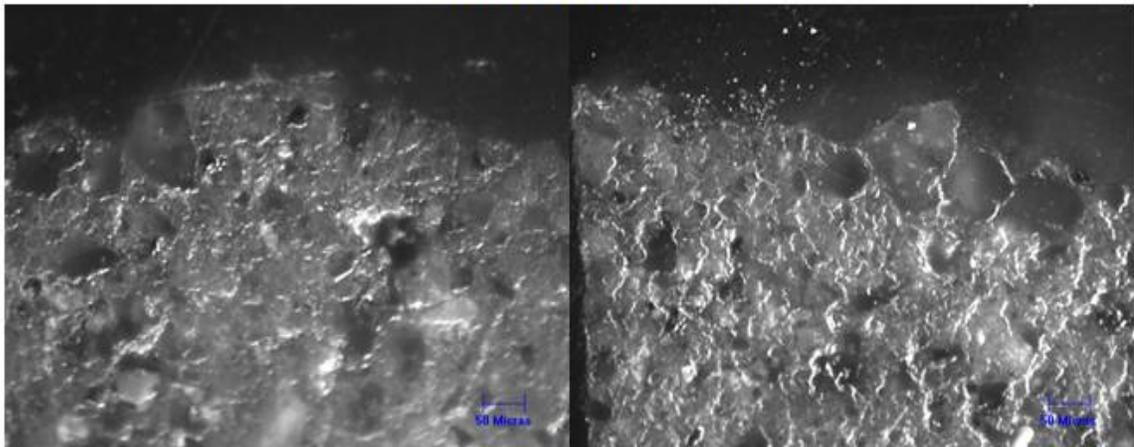
1120°C

1190°C

PATRONES



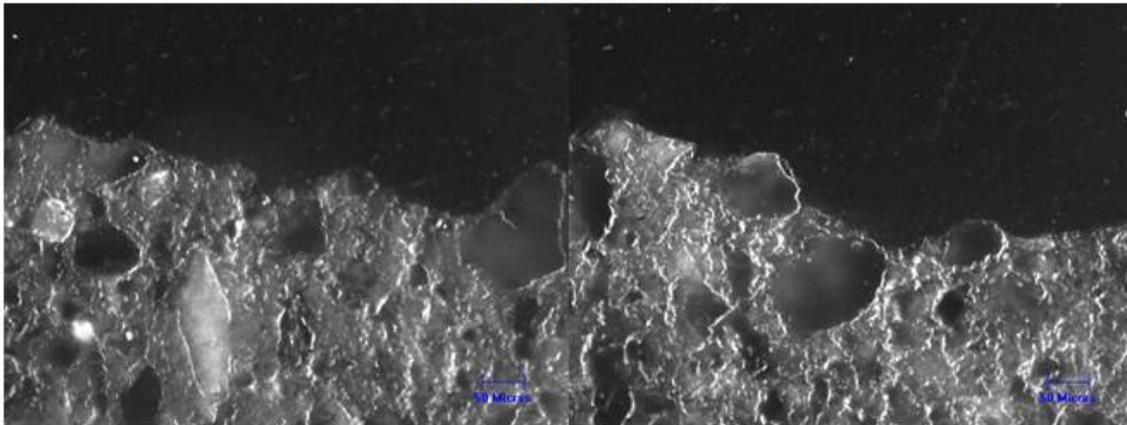
DOSIFICACIONES 1%



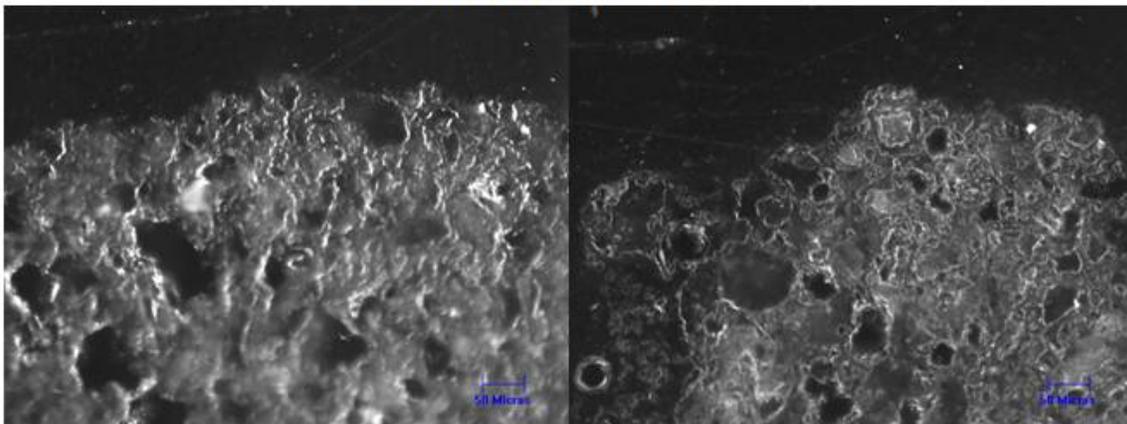
1120°C

1190°C

DOSIFICACIONES 5%

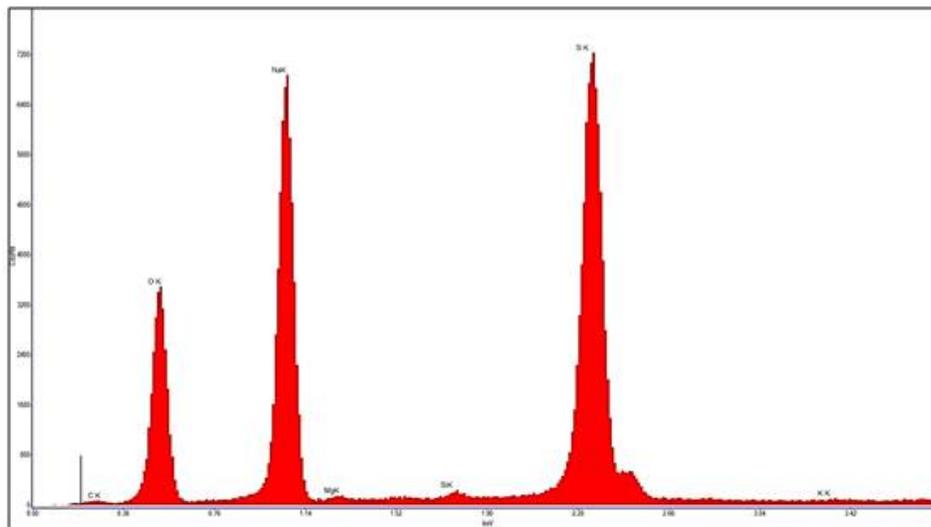


DOSIFICACIONES 10%

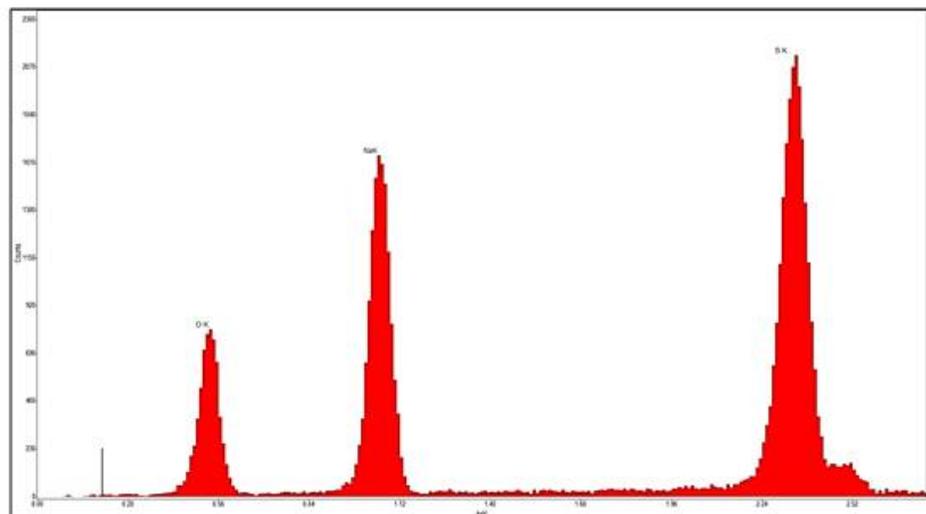


D. Anexo: espectros EDS de los residuos sólidos del destilado.

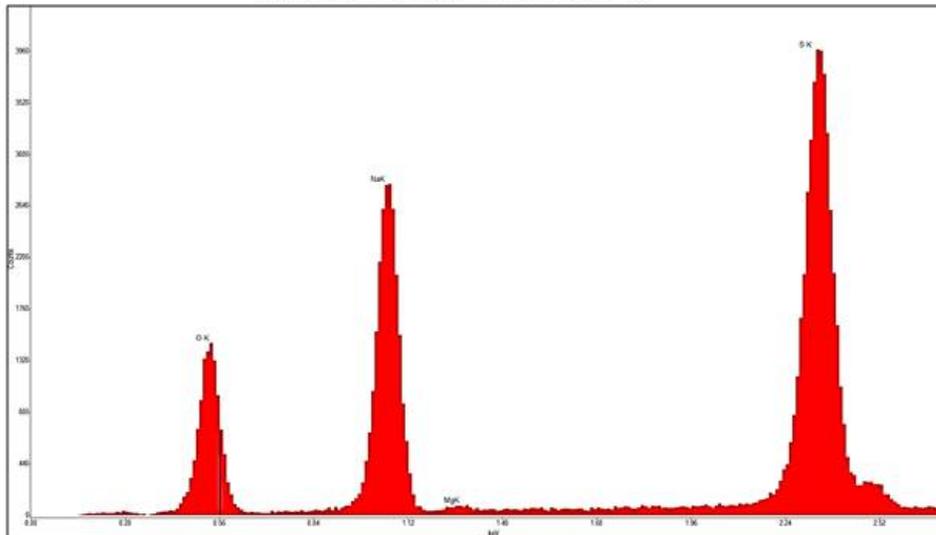
Residuo sólido muestra 1-1.



Residuo sólido muestra 2-1.



Residuo sólido muestra 3-1.



Bibliografía

[1] Ministerio de Ambiente Vivienda y Desarrollo Territorial. (30 de diciembre de 2005). Por el cual se reglamenta parcialmente la prevención y el manejo de los residuos o desechos peligrosos generados en el marco de la gestión integral. [Decreto 4741 de 2005]. DO: 46137.

[2] Guía de Buenas Prácticas para el Sector Galvanotecnia. FUNDES. 2006.

[3] Departamento Técnico Administrativo del Medio Ambiente (DAMA); Corporación para la investigación Socioeconómica y Tecnológica de Colombia (CINSET). Valoración del Impacto Ambiental de la Pequeña y Mediana industria. Bogotá. 1996.

[4] Blum, William; Hogaboom, George. Galvanotecnia y Galvanoplastia. 3a Edición. Editorial CECSA, México. 1979.

[5] Departamento de Sanidad del Estado de Nueva York. Manual de Tratamiento de Aguas Negras. México. Limusa. 2008. 304p. ISBN-13: 978-968-18-0464-0.

[6] Técnicas de prevención de la generación de suelos contaminados tomo i/40542/9 tratamientos físicos-químicos. pdf. Tomado de: <http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/consolidado/publicacionesdigitales/40542>. Consultado en 2015-06--26.

[7] J.M. Magalhaes, J.E. Silva, F.P. Castro, J.A. Labrincha, Physical and chemical characterisation of metal finishing industrial wastes, Environ. Manage., in press. 2005.

[8] G. Cáceres, " Hidrometalurgia y Electrometalurgia ", Curso de capacitación, Universidad de Atacama, Copiapó, 1992.

- [9] Restrepo B. Oscar J., Gaviria C Ana C., Bustamante R Oswaldo. Notas de clase "Hidrometalurgia aplicada, línea de metales preciosos", Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín, facultad de minas. Junio 2007.
- [10] SILVA J.E., PAIVA A.P., SOARES D., LABRINCHA A., CASTRO F., Solvent extraction applied to the recovery of heavy metals from galvanic sludge, *J. Hazard. Mater.*, B120, 113, 2005.
- [11] SILVA J.E., PAIVA A.P., SOARES D., LABRINCHA A., CASTRO F., Leaching behavior of a galvanic sludge in sulphuric acid and ammoniacal media, *J. Hazard. Mater.*, B121, 195, 2005.
- [12] K. ŚWIERK, A. BIELICKA, I. BOJANOWSKA, Z. MAĆKIEWICZ., Leaching of heavy metals from galvanic sludge, *Ann. Pol. Chem. Soc.*, II, 304, 2005.
- [13] BIELICKA A., BOJANOWSKA I., WIŚNIEWSKI A., Sequential extraction of chromium from galvanic wastewater sludge, *Polish J. Environ. Stud.*, 14, 145, 2005.
- [14] Miškúfova A., Havlik T., Laubertova M., Ukašík M. hydrometallurgical route for copper, zinc and chromium recovery from galvanic sludge. University of Kosice, Slovakia. *Acta Metallurgica Slovaca*, 12, 2006, (293 - 302).
- [15] Jandová J., Štefanová T., Niemczykova R.: Recovery of Cu-concentrates from waste galvanic copper sludges. In: *Hydrometallurgy*, 57/2000, 77-84.
- [16] Restrepo B. Oscar J., Notas de clase "Pirometalurgia", Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín, facultad de minas. Junio 2008.
- [17] ROSSINI G, BEMARDES AM. Galvanic sludge metals recovery by pyrometallurgical and hydrometallurgical treatment. *J Hazard Mater* 2006; 131:210-6.
- [18] D.C.R. ESPINOSA, J.A.S. TENORIO, Thermal behavior of chromium electroplating sludge, *Waste Manage.* 21 (2001) 405–410.
- [19] R.N. Szente, O.W. Bender, R.A. Schroeter, and M.G. Garcia. Treating Electroplating Residues with Thermal Plasmas. Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo, Mechanical and Electrical Division. *JOM*, 1998.

- [20] A.M. BERNARDES, I. BOHLINGER, W. WUTH, Thermal treatment of galvanic sludges for environmental compatibility, JOM March (1996) 59-62.
- [21] Means, Jeffrey; Smith Lawrence. The application of Solidification/Stabilization to waste materials. Lewis publishers. Florida. 1995.
- [22] La Greca, Michael; Evans Jeffrey. Gestión de Residuos Tóxicos. Madrid. McGraw Hill, 2002.
- [23] MAGALHAES JM, SILVA JE, CASTRO FP, Labrincha JA. Effect of experimental variables on the inertization of galvanic sludges in clay-based ceramics. J Hazard Mater 2004; 106B:139-47.
- [24] FERREIRA, J.M., ALVES, H.M., MENDOÇA, A.M., Inertization of galvanic sludges by its incorporation in ceramic bricks. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio 38.1999.(2), 127–131.
- [25] J.M. MAGALHÃES, J.E. SILVA, F.C. CASTRO, J.A. LABRINCHA, Role of the mixing conditions and composition of galvanic sludges on the inertization process in clay-based ceramics, J. Hazard. Mater. 106B (2003) 139–147.
- [26] Milica Arsenovic, Zagorka Radojevic, Slavka Stankovic. Removal of toxic metals from industrial sludge by fixing in brick structure. Construction and Building Materials 37 (2012) 7–14.
- [27] Elvira S. Karlovic, Bozo D. Dalmacija, Zagorka S. Tamas, Miljana DJ. Prica & Jonjaua G. Ranogajec (2008): Preliminary evaluation of galvanic sludge immobilization in clay-based matrix as an environmentally safe process, Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, 43:5, 528-537.
- [28] F. Andreola, L. Barbieri, F. Bondioli, M. Cannio, A.M. Ferrari, I. Lancellotti. Synthesis of chromium containing pigments from chromium galvanic sludges. Journal of Hazardous Materials 156 (2008) 466–471.
- [29] W. Hajjaji, M.P. Seabra, J.A. Labrincha. Evaluation of metal-ions containing sludges in the preparation of black inorganic pigments. Journal of Hazardous Materials 185 (2011) 619–625.

- [30] SANTAMARÍA P. Mary Zulay. Tratabilidad de lodos generados en una empresa del sector galvánico por medio de estabilización / solidificación. Tesis de grado para optar al título de ingeniera química. Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá. 2004.
- [31] Pai-Haung Shih, Juu-En Chang, Hsing-Cheng Lu, Li-Choung Chiang. Reuse of heavy metal-containing sludges in cement production. *Cement and Concrete Research* 35 (2005) 2110 – 2115.
- [32] C.A. Luz, J.C. Rocha, M. Cheriaf, J. Pera. Valorization of galvanic sludge in sulfoaluminate cement. *Construction and Building Materials* 23 (2009) 595–601.
- [33] C.A. Luz, J.C. Rocha, M. Cheriaf, J. Pera. Use of sulfoaluminate cement and bottom ash in the solidification/stabilization of galvanic sludge. *Journal of Hazardous Materials* B136 (2006) 837–845.
- [34] M. Garcia-Valles, G. Avila, S. Martinez, R. Terradas, J.M. Nogue´s. Heavy metal-rich wastes sequester in mineral phases through a glass–ceramic process. *Chemosphere* 68 (2007) 1946–1953.
- [35] A.C. Silva, S.R.H. Mello-Castanho, Silicate glasses obtained from fine silica powder modified with galvanic waste addition, *J. Non-Cryst. Solids* 348 (2004) 211–217.
- [36] Bednarik, V.; Vondruska, M.; Koutny, M. Stabilization/ solidification of galvanic sludges by asphalt emulsions, *J. Hazard. Mater.* 2005, B122, 139–145.
- [37] *Encyclopedia_of_Spectroscopy_and_Spectrometry_*. Elsevier
- [38] *Manual Spectrovac (Model DV-4)*. Baird Corporation
- [39] Brindley, G.W; Brown, G. (Eds), (1980). "Crystal Structures Of Clay Minerals And Their X-Ray Identification". Min. Soc., London. Pp. 5-475.
- [40] J. F. Watts, "X-ray photoelectron spectroscopy," *Surface Science Techniques*, 1994.

[41] ASTM, "Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water". ASTM C20-15.

[42] ASTM. "Drying and Firing Shrinkages of Ceramic Whiteware Clays". ASTM C326-14.

[43] ASTM. "Flexural Properties of Ceramic Whiteware Materials". ASTM C674-13.

[44] ASTM Committee E03 on Metallography and is the direct responsibility of Subcommittee E04.01, "Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens," ASTM, Philadelphia, June 2011, ASTM E3-11.

[45] Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales. (30 de marzo de 2007). "Por la cual se adoptan los protocolos de muestreo y análisis de laboratorio para la caracterización fisicoquímica de los residuos o desechos peligrosos en el país". [Resolución 062 de 2007].

[46] USEPA. Method 1311. "Toxicity Characteristic Leaching Procedure". Code of Federal Regulations, 40 CFR Part 261, Appendix II, (2011). Tomado de: <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/online/index.htm>

[47] Ajit Jillavenkatesa, Stanley J. Dapkunas, Lin-Sien H. Lum. Particle Size Characterization. National Institute of Standards and Technology Special Publication 960-1. 164 pages (January 2001).

[48] Tecnología cerámica aplicada / SACMI; Asociación Española de Técnicos Cerámicos; traducción del italiano por Arnold van Gelder. – Castellón de la Plana: Faenza Editrice Ibérica, 2004.

[49] Ceramic materials: processes, properties and applications/edited by Philippe Boch, Jean- Claude Niepce. p. cm. First published in France in 2001 by Hermes Science Publications in two volumes entitled "Matériaux et processus céramiques" and "Propriétés et applications des céramiques". ISBN-13: 978-1-905209-23-1.

[50] David M. Ayres, Allen P. Davis, Paul M Gietka. Removing Heavy Metals from Wastewater. Engineering Research Center Report. University of Maryland. August 1994.

- [51] C.H.Weng, D.F. Lin, P.C. Chiang, Utilization of sludge as brick materials, *Adv. Environ. Res.* 7 (2003) 585–679.
- [52] Darweesh, H., 2001. Building materials from siliceous clay and low grade dolomite rocks. *Ceram. Int.* 27, 45–50.
- [53] Baccour, H., M. Medhioub, F. Jamoussi and T. Mhiri. 2009. Influence of firing temperature on the ceramic properties of Triassic clays from Tunisia. *J. Mater. Process. Tech.* 209: 2812–2817.
- [54] Monteiro, S.N. and C.M.F. Vieira. 2004. Influence of firing temperature on the ceramic properties of clays from Campos dos Goytacazes, Brazil. *Appl. Clay Sci.* 27: 229–234.
- [55] Swapan, K., Kausik, D., 2005. Shrinkage and strength behaviour of quartzitic and kaolinitic clays in wall tile compositions. *Appl. Clay Sci.* 29, 137–143.
- [56] Delbrouck, O., Janssen, J., Ottenburgs, R., Van Oyen, P. and Viaene, W., Evolution of porosity in extruded stoneware as a function of firing temperature. *Appl. Clay Sci.*, 1993, 7, 187–192.
- [57] Lu, G., Max Lu, G. Q. and Xiao, Z. M., Mechanical properties of porous materials. *J. Porous Mater.*, 1999, 6, 359–368.
- [58] Carty WM, Senapati U. Porcelain-raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behavior. *J Am Ceram Soc* 1998;81(1): 1–18.
- [59] C.H.Weng, D.F. Lin, P.C. Chiang, Utilization of sludge as brick materials, *Adv. Environ. Res.* 7 (2003) 585–679.
- [60] K.S. Wang, C.J. Sun, C.Y. Liu, Effects of the type of sintering atmosphere on the chromium leachability of thermal—treated municipal solid waste incinerator fly ash, *Waste Manage.* 21 (2001) 85–91.
- [61] I.B. Singh, K. Chaturvedi, R.K. Morchhale, A.H. Yegneswaran. Thermal treatment of toxic metals of industrial hazardous wastes with fly ash and clay. *Journal of Hazardous Materials* 141 (2007) 215–222.

- [62] Wei YL, Yang YW, Lee CN. Study on thermally immobilized Cu in analogue minerals of contaminated soil. *Environ Sci Technol* 2001;35:416–21.
- [63] G. Cultrone, E. Sebastian, M.J. de la Torre. Mineralogical and physical behaviour of solid bricks with additives. *Construction and Building Materials* 19 (2005) 39–48.
- [64] Malferrari D, Brigatti MF, Laurora A, Pini S. Heavy metals in sediments from canals for water supplying drainage: mobilization and control strategies. *J Hazard Mater* 2009;161:723–9.
- [65] G. Cultrone, C. Rodriguez, E. Sebastian, O. Cazalla and M. J. de la Torre. Carbonate and silicate phase reactions during ceramic firing. *Eur. J. Mineral.* 2001, 13, 621-634.
- [66] Sanchez Jimenez, C. and Parras Armenteros, J., Las arcillas cerámicas de Santa Cruz de Mudela (Ciudad Real): influencia de la mineralogía en las propiedades tecnológicas. *B. Soc. Esp. Mineral*, 1998, 21, 17–28.
- [67] G. Cultrone, C. Rodriguez, E. Sebastian, O. Cazalla and M. J. de la Torre. Influence of mineralogy and firing temperature on the porosity of bricks. *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 547–564.
- [68] O. M. Castellanos; C. A. Ríos; M. A. Ramos; E. V. Plaza. A comparative study of mineralogical transformations in fired clays from the laboyos valley, upper magdalena basin (COLOMBIA). *Boletín de Geología* Vol. 34, N° 1, enero-junio de 2012.
- [69] Ramírez C. Yudi E. “Determinación de las fases presentes en pisos y revestimientos cerámicos a base de arcilla cocidos a diferentes temperaturas y su influencia en las propiedades técnicas”. Tesis de Maestría. Universidad nacional de Colombia. Facultad de ingeniería. Maestría en ingeniería – materiales y procesos. Bogotá, Colombia. 2012.