



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Uso de lodos galvánicos como Materia Prima en la Industria Cerámica para la Mitigación de la Contaminación Ambiental

Jhon Jairo Castañeda Bocanegra

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica

Bogotá, Colombia

2023

Uso de lodos galvánicos como Materia Prima en la Industria Cerámica para la Mitigación de la Contaminación Ambiental

Jhon Jairo Castañeda Bocanegra

Tesis de investigación presentada como requisito parcial para optar al título de:
Doctorado en Ingeniería - Ciencia y Tecnología de Materiales

Director (a):

Dra. Gloria Ivonne Cubillos González

Codirector (a):

M.Ing. Edgar Espejo Mora

Línea de Investigación:

Nuevos materiales

Grupo de Investigación:

Análisis de fallas, integridad y superficie AFIS

Materiales y Procesos Químicos

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica

Bogotá, Colombia

2023

A ti esposa adorada que siempre has estado acompañándome y secundándome con mucha paciencia en el trasegar por esta loca vida del aprendizaje.

A ti hija de quien espero ser el mejor ejemplo posible para que tomes las decisiones más acertadas en tu vida.

Agradecimientos

Quiero dar mis más sinceros agradecimientos a la Doctora Gloria Ivonne Cubillos González y al Ingeniero Magister Edgar Espejo Mora, quienes fueron la directora y codirector de este trabajo, respectivamente. Sus consejos, apoyo y en especial el ejemplo para trabajar, permitieron culminar el presente trabajo. 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. Al laboratorista Edwin Forero, excompañeros y amigos que con sus consejos y comentario ayudaron mucho en las pruebas de adición del lodo en arcilla. Al Ingeniero Andrés Jaramillo quien facilito el lodo para el desarrollo de la investigación. Finalmente, un especial agradecimiento a Dios y a todas las personas quienes estuvieron a mi lado apoyándome en los momentos más duros del desarrollo de este trabajo, porque gracias a la caridad y buena voluntad de ellos se pudo desarrollar.

Resumen

Uso de lodos galvánicos como Materia Prima en la Industria Cerámica para la Mitigación de la Contaminación Ambiental

Para aprovechar un residuo contaminante y mitigar la contaminación ambiental generada por el mismo, se emplearon lodos procedentes de PTAR de procesos galvánicos con altos contenidos de Cr, Ni y Cu en la elaboración a nivel industrial de productos de cerámica tradicional y a nivel laboratorio de pigmentos inorgánicos para esta misma industria. Se sintetizaron piezas para pisos y paredes procesadas, por dos métodos empleados a nivel industrial: prensado en seco, en donde las piezas cerámicas fueron sinterizadas en ciclo rápido de 34 minutos en un horno de rodillos, y por el método de extrusión, sinterizadas en ciclo lento de 42 horas en un horno túnel.

Adicionalmente, se sintetizaron pigmentos inorgánicos para la industria cerámica mediante dos métodos: el tradicional mezclando el lodo galvánico con sílice, calcinando a 900°C, 1000°C y 1100°C y por el método Sol-Gel mezclando extracto del lodo con solución de silicato de sodio, calcinando a 600°C, 700°C y 800°C. Los resultados muestran que, aplicado a nivel industrial, la arcilla con adición de lodo hasta de un 8% en peso puede ser utilizada como matriz encapsulante de los metales, evitando su migración al medio ambiente. Que los lodos galvánicos pueden ser utilizados como materia prima en la elaboración de pigmentos inorgánicos para la industria cerámica, siendo el método de Sol-Gel el que aporta mejores resultados al proceso.

Palabras clave: lodo galvánico, arcilla, cerámica, pigmento, proceso.

Abstract

Use of Galvanic Sludge as a Raw Material in the Ceramic Industry for Environmental Pollution Mitigation

In order to take advantage of a polluting waste and mitigate the environmental pollution generated by it, sludge from WWTP of galvanic processes with high Cr, Ni and Cu contents was used in the industrial production of traditional ceramic products and in the laboratory production of inorganic pigments for the same industry. The pieces were synthesized for floors and walls processed by two methods used at industrial level: dry pressing, where the ceramic pieces were sintered in a fast cycle of 34 minutes in a roller kiln, and by the extrusion method, sintered in a slow cycle of 42 hours in a tunnel kiln.

In addition, inorganic pigments for the ceramic industry were synthesized by two methods: the traditional method by mixing the galvanic sludge with silica, calcining at 900°C, 1000°C and 1100°C and by the Sol-Gel method by mixing the sludge extract with sodium silicate solution, calcining at 600°C, 700°C and 800°C. The results show that applied at the industrial level, clay with the addition of sludge up to 8% by weight can be used as an encapsulating matrix for metals, preventing their migration to the environment. That the galvanic sludge can be used as raw material in the elaboration of inorganic pigments for the ceramic industry, being the Sol-Gel method the one that provides better results to the process.

Keywords: galvanic sludge, clay, ceramic, pigments, process.

Contenido

	Pág.
Resumen	IX
Lista de imágenes	XIII
Lista de figuras.....	XIV
Lista de tablas	1
Lista de abreviaturas.....	1
Introducción	1
Bibliografía	3
1. Antecedentes.....	5
1.1 Extracción de metales.....	8
1.2 Estabilización de los LG mediante incorporación en diferentes productos	11
1.3 Uso del lodo como materia prima para pigmentos inorgánicos	18
Bibliografía	21
2. Desarrollo experimental.....	29
2.1 Incorporación de lodo galvánico en arcilla para pisos y paredes.....	29
2.1.1 Lodo galvánico	29
2.2 Arcilla.....	30
2.3 Obtención de un pigmento inorgánico.....	36
2.3.1 Método Tradicional.....	36
2.3.2 Método Sol-Gel	38
Bibliografía	41
3. Resultados y análisis	43
3.1 Incorporación de lodo galvánico en arcilla para pisos y paredes.....	43
3.1.1 Características materias primas	43
3.1.1.1 Composición química del lodo galvánico	43
3.1.2 Características técnicas del cerámico	48
3.1.3 Características estéticas	62
3.1.4 Características microestructurales y composición química.....	70
3.1.5 Estructura cristalina.....	80
3.1.6 Características ambientales	83
3.2 Pigmentos inorgánicos.....	86
3.2.1 Características ambientales	86
3.2.2 Color de los pigmentos en polvo	90

XII Uso de lodos galvánicos como Materia Prima en la Industria Cerámica para la Mitigación de la Contaminación Ambiental

3.2.3 Estructura cristalina.....	95
3.2.3 Uso del pigmento en una frita	100
3.2.4 Color de las probetas pigmentadas.....	103
Bibliografía.....	108
4. Conclusiones y recomendaciones	113
4.1 Conclusiones.....	113
4.2 Recomendaciones.....	114
A. Anexo: análisis estadísticos	115
B. Anexo: congresos.....	123
C. Anexo: Publicaciones.....	125

Lista de imágenes

Imagen 1.1 Diagrama de color A= representación en 3d B= representación en 2d. Adaptado de: [51].	20
Imagen 2.1 Muestras de (A) lodo seco, (B) lodo seco, molido y tamizado	30
Imagen 2.2 Muestras obtenidas por prensado en seco, horno de rodillos	31
Imagen 2.3 Muestras obtenidas por extrusión, horno túnel	33
Imagen 2.4 Mezcla antes (A) y después (B) de la calcinación	37
Imagen 2.5 Lavado de pigmentos calcinados a 900°C	37
Imagen 2.6 Mezcla antes (A) y después (B) de la polimerización	39
Imagen 3.1 Muestras obtenidas por prensado en seco, sinterizadas en horno de rodillos. ES=esmalte satinado, EB=esmalte brillante, SE= sin engobe, sin esmalte.	48
Imagen 3.2 Muestras obtenidas por extrusión, sinterizadas en horno túnel	49
Imagen 3.3 Comparativo de la porosidad en las probetas, (A) estándar prensado en seco, (B) 8% lodo prensado en seco, (C) estándar extrusión, (D) 8% lodo extrusión. 200X.	57
Imagen 3.4. Probetas esmaltadas con: esmalte satinado (ES), esmalte brillante (EB).	66
Imagen 3.5 Defectos en la superficie de la pieza esmaltada 20X.	67
Imagen 3.6. Probetas extruidas sin esmaltar	68
Imagen 3.7. Estructura interna observada en SEM: a, b, c, y d, proceso de extrusión; e, f, g, y h, proceso prensado en seco. 2000X.	71
Imagen 3.8. Corte de sección transversal A= estándar, B=adicionada con 5% de lodo y C= ampliación de la zona señalada. Se observa aglomerados de lodo y cavidades en la estructura interna del cerámico. (B) 10X, (A y C) 50X	72
Imagen 3.9. Puntos de medición composición química. (A) Probetas por extrusión, (B) Probetas prensado en seco. 300X.	73
Imagen 3.10. Mapeo muestras obtenidas por extrusión 8%, 200X.	75
Imagen 3.11. Mapeo muestras obtenidas por prensado en seco 8%, 200X.	76
Imagen 3.12 Pigmentos obtenidos por los métodos: tradicional (A), Sol-Gel (B)	90
Imagen 3.13 Probetas de fritas con los pigmentos. (A, B y C) pigmentos método Sol-Gel. (D, E y F) pigmentos método tradicional.	100
Imagen 3.14 Estructura interna de las probetas. A y B probetas con pigmentos obtenidos por método Sol-Gel (S600 y S800). C y D probetas con pigmentos obtenidos por el método tradicional (T900 y T1000), 20X.	101

Lista de figuras

	Pág.
Figura 2.1 Ciclo sinterización horno de rodillos	32
Figura 2.2 Ciclo sinterización horno túnel.....	34
Figura 3.1 Patrón de difracción del lodo. Tomado de [1.2]	45
Figura 3.2 Espectro infrarrojo del lodo	45
Figura 3.3 Evaluación de la plasticidad	47
Figura 3.4 Densidad aparente.....	50
Figura 3.5 Comportamiento contracción total.....	52
Figura 3.6 Absorción de agua	54
Figura 3.7 Contracción vs absorción	55
Figura 3.8 Porosidad cerrada y total	56
Figura 3.9 Porosidad total vs densidad aparente	58
Figura 3.10 Comportamiento pérdidas por calcinación.....	59
Figura 3.11 Comportamiento de la resistencia a la flexión	60
Figura 3.12 Comportamiento coordenadas colorimétricas esmalte satinado.....	63
Figura 3.13 Comportamiento coordenadas colorimétricas esmalte brillante.....	64
Figura 3.14 Comportamiento coordenadas colorimétricas probetas extruidas	67
Figura 3.15 Espectros XPS de las piezas con la mayor concentración de lodo.....	77
Figura 3.16 DRX de piezas cerámicas obtenidas por prensado en seco, sinterizado en horno de rodillos. (A) anortita, (C) cristobalita, (I) hematita ((M) mullita (M-Cr) mullita (dopada con Cr) (Q) cuarzo, (SCu) espinela de cobre y (SNi) espinela de níquel	80
Figura 3.17 DRX para piezas cerámicas obtenidas por extrusión, sinterizado horno túnel. (A) anortita, (C) cristobalita, (H) hematita ((M) mullita (M-Cr) mullita (dopada con Cr) (Q) cuarzo, (SCu) espinela de cobre y (SNi) espinela de níquel.....	83
Figura 3.18 Extracción metales prueba TCLP muestras prensado en seco	84
Figura 3.19 Extractos metales prueba TCLP muestras extrusión.....	85
Figura 3.20 Contenido de metales en las aguas de lavado de los pigmentos obtenidos por el método Sol-Gel	88
Figura 3.21 Contenido de metales en las aguas de lavado de los pigmentos obtenidos por el método tradicional.....	89
Figura 3.22 Color de los pigmentos obtenidos por el método Sol-Gel (S)	92
Figura 3.23 Color de los pigmentos obtenidos por el método tradicional (S)	94

Figura 3.24 DRX de los pigmentos obtenidos por el método Sol-Gel. SiO ₂ óxido de silicio, (C) cristobalita, (Cu-S) silicato de cobre, (Ni-S) silicato de níquel, (Cr-S) silicato de cromo, Cr ₂ O ₃ óxido de cromo (III), CrO ₃ óxido de cromo (VI) y Na ₂ SO ₄ sulfato de sodio	96
Figura 3.25 DRX de los pigmentos obtenidos por el método tradicional. (Ca-Cr) espinela de calcio/cromo, (C) cristobalita, (CaO) óxido de calcio, (CuO) óxido de cobre, (NiO) óxido de níquel y (CrO) óxido de cromo (III)	99
Figura 3.26 Color en probetas con pigmentos obtenidos por el método Sol-Gel.....	103
Figura 3.27 Color en probetas con pigmentos obtenidos por el método tradicional	105

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 2.1 Resumen condiciones y productos de la adición de lodo en arcilla	35
Tabla 2.2 Resumen condiciones y productos de la obtención de pigmentos	41
Tabla 3.1 Composición química del lodo	44
Tabla 3.2 Densidad de los polvos.....	46
Tabla 3.3 Plasticidad de los polvos.....	47
Tabla 3.4 Diferencias coordenadas colorimétricas con respecto al estándar satinado ...	63
Tabla 3.5. Diferencias coordenadas colorimétricas con respecto al estándar brillante....	64
Tabla 3.6. Diferencias coordenadas colorimétricas con respecto al estándar	68
Tabla 3.7. Composición química por EDX de los aglomerados y sus alrededores.....	73
Tabla 3.8. Resumen fases cristalinas indexadas e identificas	81
Tabla 3.9 Metales lixiviados en probetas obtenidas por prensado en seco y extrusión...	85
Tabla 3.10 Fases cristalinas indexadas e identificas en pigmentos Sol-gel	97
Tabla 3.11 Fases cristalinas indexadas e identificas en pigmentos tradicional	100
Tabla 3.12. Perdidas por calcinación a 1100°C experimentada por los pigmentos obtenidos por el método tradicional	102
Tabla 3.13. Diferencias de coordenadas colorimétricas frente al estándar, donde se usó pigmentos obtenidos por el método Sol-Gel	104
Tabla 3.14. Diferencias de coordenadas colorimétricas frente al estándar, donde se usó pigmentos obtenidos por el método tradicional.....	105

Lista de abreviaturas

LG: lodo galvánico

PTAR: planta de tratamiento de aguas residuales

pH: potencial de hidrogeno

EDTA: ácido etilendiaminotetraacético

M: molaridad, moles/litros de solución

EPA: agencia de protección ambiental (sus siglas en ingles)

MP: materias primas

CIE: Commission Internationale de l'Éclairage

FRX: fluorescencia de rayos X

FAAS: espectrometría de absorción atómica de llama

DRX: difracción de rayos X

TCLP: procedimiento de lixiviación característica de toxicidad (sus siglas en ingles)

SEM: microscopio electrónico de barrido

EDS: espectroscopia de rayos X de energía dispersiva

ES: esmalte satinado

EB: esmalte brillante

RF: resistencia a la flexión

Introducción

El estado actual del medio ambiente a nivel mundial es consecuencia del crecimiento desmedido de los seres humanos y su desarrollo tecnológico. Diariamente, se requiere del planeta mayores cantidades de materias primas para producir bienes y servicios que satisfagan las necesidades de la población. Adicionalmente, se exige a la naturaleza que sea capaz de asimilar todo tipo de residuos, resultado de los procesos de producción y de posconsumo de la raza humana. La fuerte variabilidad climática que se está observando con temporadas secas y lluviosas cada vez más extremas, son una clara señal que posiblemente ya estamos en el límite de asimilación que tiene el planeta a los cambios producidos por el ser humano [1].

Es necesario, dar solución al impacto ambiental que hemos desencadenado para las presentes y futuras generaciones. De todos los actores interesados, la academia y los centros de investigación son los primeros en ser llamados a liderar todas las investigaciones que permitan dar solución a esta problemática. Se pueden cambiar los procesos productivos, de manera que los residuos no aprovechables se reduzcan al mínimo, es decir, hacer la producción más limpia. Por otro lado, el consumo excesivo de algunas materias primas y la no recuperación de estas [2], ha llevado a su escasez, por lo que se hace necesario adelantar estudios para sustituirlas, recuperarlas o buscar nuevas materias primas no convencionales. Una alternativa, la constituye la recuperación de algunos residuos o subproductos de otros procesos, inclusive de algunos residuos considerados como peligrosos, como son los lodos provenientes de plantas de tratamiento de agua residual industrial de procesos galvánicos. Estos residuos, son considerados peligrosos por su contenido de metales Cr, Cu y Ni.

Los lodos galvánicos constituyen sólidos complejos, en los que se mezclan diferentes compuestos cuya concentración cambia de acuerdo con las condiciones del proceso del que provienen, haciendo que sean difíciles de procesar para un fin o proceso específico. Por tal motivo, la disposición final de estos residuos es en celdas de seguridad, en donde, su acumulación va incrementando con el pasar del tiempo.

Son varios los estudios de investigación reportados en la literatura, orientados a dar solución a la acumulación de este tipo de lodos [3]. Algunos de ellos, se centran en la encapsulación en una matriz que no permita la migración de los residuos peligrosos al medio ambiente. Entre los diferentes materiales usados como matriz, la arcilla con la que se elabora cerámica tradicional se considera proporciona resultados satisfactorios [4]. Sin embargo, los resultados obtenidos, son producto de procesos realizados a nivel de laboratorio usando hornos mufla para la sinterización, cuyas condiciones distan mucho de las que se realizan en condiciones industriales. Adicionalmente, carecen de datos relacionados con la evaluación de las características estéticas de un producto terminado.

Otros estudios, extraen los metales de interés, mezclándolo el lodo con diferentes reactivos. Se emplean ácidos, bases y compuestos orgánicos, entre otros. Muchos de estos reactivos son tóxicos, pero específicos para cada metal, lo que involucra procesos adicionales que pueden generar más residuos peligrosos y hacer más costosa la recuperación de los metales.

Los lodos, también han sido utilizados como materia prima en la síntesis de pigmentos inorgánicos obtenidos mediante el método tradicional, calcinando a diferentes temperaturas. Sin embargo, no se evalúa la capacidad de retención de los metales en el pigmento y no se presenta evidencia del comportamiento del pigmento en un producto terminado, por ejemplo, un esmalte. En resumen, actualmente no hay un proceso técnicamente económico a nivel industrial, que pueda dar solución a la acumulación de residuos como los lodos galvánicos.

La presente investigación aporta a los procesos de investigación relacionados con el tratamiento de lodos provenientes de plantas de tratamiento de agua residual industrial de procesos galvánicos (LG). Se emplea LG como materia prima en la fabricación de productos de la industria cerámica tradicional, teniendo dos líneas de trabajo: la primera, usando a nivel industrial el lodo en la elaboración de baldosas para pisos y paredes por los métodos de conformado en seco y plástico, sinterización en ciclos de cocción rápido y lento. La segunda, obtención de pigmentos inorgánicos elaborados por dos métodos: el método tradicional mezclando en estado sólido el lodo galvánico con sílice y el método Sol-Gel usando solución de silicato de sodio y el extracto líquido del lodo.

El documento se ha dividido en tres capítulos: en el primero se hace la descripción de los antecedentes sobre los LG: porque son considerados peligrosos, cómo y en donde se producen, estudios relacionados con su aprovechamiento y recuperación enfocados a solucionar la problemática de la acumulación de los LG. Por último, se presentan los procesos de producción de cerámica tradicional y pigmentos inorgánicos, más utilizados actualmente.

El segundo capítulo corresponde al desarrollo experimental, en él se describen detalladamente los pasos y procedimientos que se realizaron para el desarrollo de esta investigación. Se especifican las condiciones industriales a las que fueron realizadas las prueba con arcilla: ciclos de cocción, métodos de conformado, etc. Para los pigmentos se especifican las temperaturas de calcinación y las concentraciones de las mezclas sólido / sólido para el método tradicional y las concentraciones de las mezclas líquido / líquido para el método Sol-Gel.

El tercer capítulo corresponde a los resultados y análisis; en él se presentan gráficas, tablas e imágenes de los resultados obtenidos de la caracterización de los especímenes obtenidos en el desarrollo experimental. Se hace la correlación entre los resultados obtenidos en cada uno de los parámetros medidos y se confrontan frente a otros estudios realizados.

Finalmente, como aporte en el campo académico del tratamiento y uso de LG esta investigación que es de tipo aplicada permite asegurar que es viable usar LG a nivel industrial en la elaboración de productos de cerámica tradicional como pisos y paredes; confirma que los LG son una fuente alternativa y no convencional de materia prima para esta industria. Al igual que abre un camino para seguir explorando el tema de la obtención de pigmentos inorgánicos para la industria cerámica a partir de LG y de diferentes métodos de procesamiento.

Los resultados obtenidos nos llevan a pensar si realmente los residuos considerados como peligrosos ¿son residuos?, o si en verdad son una posible fuente de materias primas no convencionales, la cual debemos empezar a examinar. Por otro lado, el aporte a nivel académico de esta investigación fue la socialización en tres congresos y la producción de tres artículos publicados en revistas internacionales; dos en indexadas Q1 y uno en indexada Q2.

Bibliografía

- [1] MJ. Salinger, Climate Variability and Change: Past, Present and Future an Overview. In: Salinger, J., Sivakumar, M., Motha, R.P. (eds) Increasing Climate Variability and Change. 2005. Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/1-4020-4166-7_3
- [2] European Commission, Directorate-General for Internal Market, Industry, Entrepreneurship and SMEs, Blengini, G., El Latunussa, C., Eynard, U. (2020).

Study on the EU's list of critical raw materials. 2020. final report, Publications Office.
<https://data.europa.eu/doi/10.2873/11619>

[3] Z. Dai, H. Zhou, W. Zhang, L. Hu, Q. Huang & L. Mao. The improvement in properties and environmental safety of fired clay bricks containing hazardous waste electroplating sludge: The role of Na₂SiO₃. Journal of Cleaner Production, 228, 2019, 1455–1463. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.274>

[4] AM. Heniegal, MA. Ramadan, A. Naguib & IS. Agwa. S. Study on properties of clay brick incorporating sludge of water treatment plant and agriculture waste. Case Studies in Construction Materials, 2020, 13.
<https://doi.org/10.1016/j.cscm.2020.e00397>

1. Antecedentes

La evolución de la raza humana está ligada al desarrollo tecnológico. Siempre ha tenido como objetivo proporcionar una mayor calidad de vida a las personas, ejemplo de ello es la transformación en la vivienda, pasamos de habitar cuevas a chozas construidas con materiales naturales y en la actualidad a grandes edificios construidos con materiales cerámicos (ladrillos), poliméricos (tuberías), metálicos (puertas y ventanas). Sin embargo, durante mucho tiempo se ignoró los efectos secundarios que acarrea el desarrollo. Hasta hace relativamente poco tiempo, desde la década de 1970 con la primera conferencia de las naciones unidas en Estocolmo, Suecia, en 1972. Los seres humanos empezamos a darnos cuenta de que la contaminación ambiental generada por la acumulación de residuos peligrosos puede resultar tóxica para el medio ambiente, la salud animal, vegetal y humana [1, 2].

Dentro de los avances tecnológicos ideados por el hombre está el de recubrimiento de superficies por medios electrolíticos o galvánicos, que tienen como finalidad la protección de la superficie contra agentes externos que la puedan deteriorar o la decoración y embellecimiento de esta [3]. Esta industria se caracteriza por el uso de diferentes sustancias químicas, entre las que se destacan sustancias corrosivas como: los ácidos nítrico, clorhídrico y sulfúrico, el óxido de cromo (VI) (CrO_3). Sales de metales pesados como: sulfato de níquel (NiSO_4) y cloruro de níquel (NiCl_2), sulfato de cobre (CuSO_4), cloruro de paladio (PdCl_2). Fragmentos de metales pesados Ni y Cu de alta pureza y soluciones básicas como el hidróxido de amonio (NH_4OH), entre otros. Este conjunto de sustancias químicas permite preparar diferentes baños en cubas especializadas que son resistentes al ataque de los reactivos químicos que contienen. En cada uno de estos baños, se sumerge durante un tiempo determinado la pieza a recubrir. Posterior al tratamiento, cada

pieza debe ser enjuagada con abundante agua para retirar el exceso de reactivos adheridos a su superficie, lo que se hace para evitar la contaminación de los baños posteriores [4].

Las aguas de enjuague contaminadas con sustancias ácidas y trazas de sales de metales pesados son colectadas por sistemas de drenaje que las llevan hasta una planta de tratamiento de aguas residuales industriales (PTAR). En la planta, las aguas contaminadas son tratadas antes de ser alimentada al mismo proceso o de ser vertidas a los sistemas de alcantarillado. Cualquiera que sea el destino final de las aguas residuales, estas deben cumplir con los parámetros de calidad para ser vertidas [5].

Existen diferentes métodos que se pueden usar en el tratamiento de las aguas residuales de procesos galvánicos: membranas de intercambio-iónico, electrocoagulación, filtración por membranas, oxidación, precipitación química, entre otros [6]. Uno de los métodos más usados por su bajo costo y simplicidad, es la precipitación de los metales como hidróxidos en medio básico. El proceso consiste en incrementar con agitación constante, el pH de la disolución hasta 10 con una mezcla de NaOH y CaO (que cumple la función de agente coagulante) [7]. Posteriormente, se deja la mezcla en reposo para que mediante sedimentación se separe la fase sólida del líquido. Una vez separadas las dos fases, el agua depurada, puede ser reutilizada o vertida al sistema de alcantarillado. La fase sólida se deposita en lechos de secado hasta que la humedad esté por debajo del 20%. El lodo galvánico (LG) así producido, se deposita en contenedores, que actualmente se almacenan en celdas de seguridad. Es usual que el LG se mezcle con CaCO_3 para estabilizarlo [8].

El lodo galvánico se caracteriza por ser un sólido complejo compuesto por los hidróxidos de metales pesados: cromo (Cr), cobre (Cu) y níquel (Ni) en forma de gel y que adicionalmente contiene: CaO, CaCO_3 y materia orgánica [9]. Estos elementos compuestos pueden estar presentes en diferentes porcentajes, la composición química de los LG es variable, dependiendo del tipo de proceso del

que provenga el lodo. Su contenido de metales pesados es la causa de que sea clasificando como peligrosos por las diferentes agencias ambientales a nivel mundial [10].

¿Por qué, los metales: Cr, Ni y Cu, ¿son considerados peligrosos?

En la Encyclopedia of Toxicología se reporta que la exposición al níquel metálico o sus compuestos puede causar en los animales daños a nivel pulmonar: inflamación, deterioro en la mucosa y el epitelio del tracto respiratorio; eritrocitosis severa en la sangre. En los seres humanos se encuentra asociado a problemas de la piel como dermatitis, irritación, eccema, cáncer nasal o pulmonar, perforación del tabique nasal, entre otras [11]. El Cr (VI) y sus compuestos son clasificados como cancerígenos, pueden causar ulceraciones de la mucosa del tabique nasal y ulceraciones en la piel. Al ser inhalado puede acumularse en los pulmones [12]. Por otra parte, el Cu y sus compuestos son considerados como un oligoelemento que en trazas es necesario para la mayoría de los seres vivos. Ayuda en los procesos de fotosíntesis en las plantas, y en los animales incluido el hombre. Regula el hierro y la hemoglobina en el cuerpo. Además, actúa como agente antimicrobiano [13]. Sin embargo, la mezcla compleja del lodo, lo hace perjudicial para la salud humana y el medioambiente.

Con estos antecedentes, es claro el daño que puede causar el inadecuado manejo de los lodos provenientes del proceso galvánico. Száková J. et al, encontraron que el mal manejo de un depósito de lodos galvánicos en el botadero Dolní Lipka, en República Checa, representa un riesgo para los suelos y la vegetación de la zona, debido a la alta movilidad de los elementos Cd, As, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb y Zn contenidos en el lodo. Algunos de estos elementos químicos, se acumulan en todo el perfil del terreno, otros se concentran en las capas más profundas y otros se acumulan en las capas superiores del suelo, en donde pueden ser absorbido por las raíces de la vegetación [14]. Un caso extremo por el mal manejo de residuos peligrosos es relatado por R.S. Newman en el libro "Love Canal: A Toxic History From Colonial Times to The Present", en donde, se relatan los sucesos ocurridos

en New York estados Unidos en las décadas de 1950 a 1970, donde más de 21000 toneladas de residuos peligrosos fueron sepultados en terrenos que posteriormente fueron usados para la construcción de viviendas. Estas viviendas, con el tiempo se vieron afectadas por el afloramiento de los residuos a la superficie, lo que desencadenó problemas de salud en los habitantes, además del irreparable daño ambiental [15].

En Colombia, una voz de alerta ha sido lanzada por la contraloría general de la república delegada para asuntos ambientales, debido a los hallazgos en una auditoría de cumplimiento realizada en el año 2021 al antiguo botadero a cielo abierto de Mondoñedo (clausurado desde el año 2005) que está en etapa de desmantelamiento. Se encontró asentamiento de personas en algunas áreas del botadero donde se cría ganado porcino y gallinas. También se evidenció la presencia de lagunas formadas por el afloramiento de líquidos lixiviados provenientes de los residuos enterrados [16].

Actualmente los lodos de proceso galvánicos son depositados en recipientes adecuados, que luego se confinan en celdas de seguridad, acarreando un costo económico para la empresa que los genera. Sin embargo, lo más preocupante es el costo ambiental generado para las actuales y futuras generaciones, ya que los lodos se siguen produciendo y acumulando, convirtiéndose en un pasivo ambiental. En este momento no existe un tratamiento técnico económicamente viable que permita dar solución a la creciente acumulación de LG. Por ello, se encamina la investigación en esta temática hacía la extracción de los metales pesados y la estabilización de los LG por su incorporación en productos de cerámica tradicional. A continuación, se presentan algunos trabajos relevantes relacionados con cada uno de los procesos de recuperación.

1.1 Extracción de metales

Este tipo de métodos se caracteriza porque el lodo sólido seco o calcinado es sometido a un proceso de extracción líquida, donde se solubilizan los metales de

interés, mediante mezcla con reactivos como el ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido clorhídrico, hidróxido de amonio o melaza de caña de azúcar. Posteriormente, los metales se recuperan de la solución mediante un proceso de extracción fraccionada modificando el pH, o mediante complexometría con EDTA para formar un quelato.

Se destaca la investigación realizada por Silva J.E et al. [17], quienes utilizan como reactivos de extracción: ácido sulfúrico 100g/L y solución de amoniaco mezclado con carbonato de amonio. Evalúan el reactivo de extracción, la relación lodo/solución (L/S) y el tiempo de contacto. Los mejores resultados se obtienen usando la solución de ácido sulfúrico, en relación L/S 5:1 con un tiempo de contacto de una hora. En estas condiciones, el porcentaje de extracción es de 88,6% Cu, 98,0% de Ni y 99,2% Zn. Comparando el proceso de extracción en ácido sulfúrico, la solución de amonio extrae únicamente el 50% de los metales. El estudio no hace referencia al uso posterior que se le da a los metales en solución.

Veglió F. et al [18], también emplean como reactivo de extracción, ácido sulfúrico con un rango de concentraciones de 0,05M – 0,15M, obteniendo un porcentaje de extracción del 95 – 99% de Ni y Cu. Los metales contenidos en la solución se separan mediante procesos electrolíticos. Primero se deposita el Cu en medio ácido, luego se ajusta el pH de la solución con amoniaco para separar el Ni. Con este proceso se recupera entre el 94 al 99% de los dos metales. Los resultados obtenidos en este estudio son muy buenos, con un residuo sólido con concentraciones de metales <1%, el cual debe ser dispuesto en una celda de seguridad. Estudios similares fueron realizados por Huyen, P.T. et al [19], Fornari and Abbruzzese [20]. El estudio no especifica las características fisicoquímicas de los residuos líquidos generados; si deben ser tratados o pueden ser reutilizados en otros procesos y si cumplen o no con la normatividad ambiental correspondiente.

Otro de los métodos utilizado, es el de formación de complejos de los metales empleando compuestos orgánicos. Un ejemplo de este tipo de tratamiento lo presentan Silva J.E et al [21], quienes luego de extraer los metales con ácido

sulfúrico, utilizan ácido di-(2-etilhexil)-fosfórico (D2EHPA) y bis-(2,4,4 ácido - trimetilpentil)-fosfínico (Cyanex 272), para la recuperación de Zn y Ni. Es necesaria una separación previa de Cu por cementación y Cr por precipitación básica, ya que la presencia de estos dos metales presenta interferencia con los reactivos orgánicos. La recuperación de los metales de la fase orgánica se realiza en solución de ácido sulfúrico. Sin embargo, estos dos reactivos orgánicos también se han clasificado como contaminantes por la dificultad que conlleva su degradación.

Buzaeva, M. V. et al [22], emplean pirocatecol, fenantrolina, ácido etilen-diamino-tetraacético disódico y ácido nitrilotrimetilenfosfónico. El proceso se realiza en el lodo suspendido por cambio del pH en un rango de 9,7 a 2,7. El pirocatecol es el más selectivo para los metales Ni y Cu. La fenantrolina para el Ni y el ácido etilen-diamino-tetraacético para el Cu. En general, los procesos de extracción con solventes arrojan buenos resultados en la recuperación de los metales, pero la cantidad de etapas que conlleva cada proceso y los reactivos específicos que se requieren para cada metal, incrementa el costo económico del tratamiento, sin mencionar los residuos que se generan en cada etapa. Una alternativa a la extracción en solventes orgánicos, la presentan Souza, P.T. et al [23], quienes emplean como solución de extracción ácido clorhídrico y como agente precipitante hidróxido de sodio y peróxido de hidrógeno en la recuperación de Cr a partir de un lodo galvánico.

Extraer los metales de lodos galvánicos por cualquiera de los procesos relacionados anteriormente, muestran resultados prometedores para su tratamiento. Sin embargo, presentan debilidades tales como: la generación de residuos líquidos compuestos por la mezcla las sustancias químicas empleadas en la recuperación, que pueden resultar más complicados de tratar que la de los mismos lodos. El uso de sustancias químicas costosas y específicas para cada metal, aunado a la cantidad de etapas involucradas en el proceso, pueden hacer del tratamiento un proceso costoso.

1.2 Estabilización de los LG mediante incorporación en diferentes productos

En este tipo de procesos los lodos son agregados en un producto cuya matriz es capaz de formar una cápsula alrededor del metal, creando una barrera que lo aísla y retiene en su interior. El proceso de encapsulación evita que los componentes tóxicos puedan migrar, evitando que este cause daño al ambiente o a la salud humana. A continuación, se presentan algunos trabajos relacionados.

Bednarik, V. et al [24] investigaron la adición de lodo galvánico en asfalto para la construcción de carreteras. Por las condiciones de pH básico del lodo, trabajaron con dos tipos de emulsiones asfálticas aniónica y catiónica con pH entre 11 - 13, y temperaturas de 42°C - 44°C. Para mejorar la retención de los metales en el asfalto, emplearon una doble barrera de emulsión asfáltica. Las pruebas de ecotoxicidad muestran que se alcanzaron los valores de extracción permitidos por norma, de acuerdo con el Código de Regulaciones Federales, 40CFR261.24. Si bien los resultados ofrecen una alternativa de retención de los metales pesados, los autores no contemplan que, durante el proceso de degradación del asfalto puesto en servicio, este se fractura y se liberarían los metales. Tampoco se presentan los análisis físico-mecánicos de los materiales sintetizados, que permitan determinar si cumple con la normatividad aplicable a los asfaltos para carretera.

Los cementos y concretos también se han empleado como matriz para encapsular los lodos de proceso galvánico. Ract, P.G. et al [25], emplearon un lodo galvánico entre el 0.5% - 5.0%, como materia prima en Clinker de cemento portland a nivel laboratorio calcinando el material a 1450°C. El producto obtenido fue caracterizado para determinar la retención de los metales Cu y Ni en la estructura del cemento. Como resultado obtienen un porcentaje de retención de los metales superior al 99%, en la estructura del cemento. En la investigación emplean agua destilada como solución de extracción y no las soluciones ácidas que se piden en la norma EPA 1311 que busca simular las condiciones de lluvia ácida y/o el pH de algunos suelos. El estudio, tampoco presenta, información relacionada con el comportamiento del cemento en condiciones de fraguado normal.

Cioffi R. et al [26], realizaron un estudio similar utilizando cemento y lodo galvánico rico en metales Cr, Cd y Ni. Dejaron los especímenes de prueba en diferentes soluciones de extracción con tiempos variables. El análisis de metales en los diferentes extractos muestra que el incremento en el porcentaje de lodo adicionado al cemento aumenta el tiempo de fraguado y disminuye su resistencia a la compresión, debido a que se generan porosidades en el material, alterando su estructura.

Estudios similares para la producción de cemento adicionado con diferentes concentraciones de lodo, presentan las mismas debilidades en la evaluación de las propiedades de los materiales puestos en servicio [27 - 30].

El uso de lodos galvánicos en concreto ha sido evaluado por varios autores [31-32]. Se destaca el trabajo de Król, A. y colaboradores [31], quienes incorporan al concreto cemento preparado con lodos galvánicos y evalúan la retención de los metales pesados en la matriz después de calentarlos a diferentes temperaturas (200°C, 400°C y 600 °C). El solvente de extracción es agua destilada. Sus resultados muestran que la matriz de concreto retiene los metales pesados, pero en los especímenes sometidos a 600°C, la retención disminuye. En cuanto a las propiedades mecánicas, los resultados son óptimos. En un trabajo posterior, fabrica especímenes de concreto con cemento elaborado con lodos galvánicos y realiza el proceso de extracción con diferentes solventes: agua destilada, agua de mar y solución de sulfato de sodio ($16 \text{ g SO}_4^{2-} / \text{dm}^3$), con tiempos de contacto de 2, 7, 28, 180, 360 y 720 días [32]. Encuentra que, el uso de medios de extracción más agresivos que el agua destilada, deteriora la estructura del concreto y permiten la migración de los metales pesados al medio ambiente. A esta temperatura las propiedades mecánicas del concreto son lábiles con el tiempo en servicio del material y dependen del medio de inmersión al que se somete el concreto.

Los trabajos de investigación aquí relacionados constituyen una forma de retención temporal de los metales pesados. Los cementos y concretos son susceptibles a fenómenos naturales como la lluvia acida que deteriora su estructura, a la acción

de la naturaleza donde las raíces de las plantas tienen la capacidad de penetrar la estructura del concreto para repoblarlo, o al efecto de movimientos fuertes como los de un terremoto que pueden fracturar el concreto. Surge entonces, la preocupación por su aplicación y los futuros efectos que puede traer la liberación de los metales pesados al medioambiente ya sea por la fractura de la matriz encapsulante o la absorción de los metales por parte de las plantas.

Otro tipo de matriz empleada en el tratamiento de lodos galvánicos y residuos peligrosos, son los productos cerámicos tradicionales elaborados a base de arcilla. Las características, propiedades y cambios estructurales del producto cerámico final, dependen de muchos factores: materias primas, composición química y mineralógica, proceso de conformado [33, 34] y ciclos de sinterización (temperaturas, rampas de calentamiento-enfriamiento, tiempo de permanencia a máxima temperatura) [35, 36]. Se aprovecha que en el proceso de sinterización a altas temperaturas se presentan reacciones en estado sólido entre las materias primas, para formar nuevos productos minerales y generar fase vítrea. Con este proceso, se espera que los componentes del lodo galvánico se incorporen a la estructura de la cerámica mediante la formación de nuevos compuestos o por microencapsulado en la fase vítrea. Adicionalmente, los productos cerámicos tienen la ventaja de instalarse sobre la superficie de concreto (en muy raras ocasiones están puestos directamente sobre el suelo) y sus residuos son reutilizables como chamota refractaria. Algunos trabajos relevantes se presentan a continuación.

Karlovic, E. S. et al [37], incorporaron lodo galvánico en concentraciones del 1%, 5% y 10%, en 2 diferentes tipos de arcilla, empleada para la elaboración de ladrillos. Las muestras son procesadas por molienda en húmedo y conformadas por extrusión. Posteriormente, se secan y sinterizan en una mufla eléctrica a temperaturas máximas de 800°C a 1200°C, con una rampa de calentamiento de 3.3°C / minuto, y un tiempo de permanencia de 1 hora a la máxima temperatura. El proceso se realiza a nivel laboratorio. Se determinó la retención de los metales en la matriz cerámica, usando como solución de extracción agua destilada. Las

propiedades técnicas de los materiales adicionados con lodo, evaluadas a partir de la contracción lineal experimentada por las probetas, muestra que la retención de los metales depende del tipo de arcilla y de la temperatura máxima de sinterización. Adicionalmente, la adición del lodo incrementa la contracción de la arcilla. Magalhaes, J. M. et al [38], complementan este estudio realizando la extracción de metales en diferentes solventes: agua, cloruro de amonio, ácido acético y ácido sulfúrico. Concluyen que la cantidad de metales extraídos por las diferentes soluciones se relaciona con la cantidad de lodo adicionado a la arcilla y que la concentración de metales en la solución depende de la naturaleza de cada uno de ellos.

Otros trabajos de investigación por esta misma vía involucran productos fabricados en arcilla y sus correspondientes procesos [39]: se modifica la concentración de lodo, la temperatura de sinterización [40, 41]; la composición química del lodo y las condiciones de mezcla lodo/arcilla [42]; se utilizan lodos provenientes de fuentes diferentes a la industria galvánica, como lodos de plantas de tratamiento de agua residual industrial [43, 44, 45].

Esta gran variedad de estudios de investigación relacionados con el beneficio de lodos en la industria cerámica, tienen en común que fueron realizados a nivel de laboratorio bajo condiciones que distan mucho de un proceso real. Por ejemplo, el proceso de sinterizado de suma importancia en la consolidación de un producto cerámico se realiza en muflas eléctricas, manteniendo una atmósfera oxidante constante. Industrialmente se usan hornos con combustibles fósiles, lo que cambia la atmósfera del horno, que puede ser reductora u oxidante según el proceso, lo que afecta la estética del producto terminado, como el color de los productos esmaltados. En el trabajo realizado por Castañeda J.J. et al [46], a diferencia de los trabajos realizados en mufla eléctrica, se emplea un horno de rodillos a nivel de planta piloto.

Los hornos mufla empleados a nivel de laboratorio, por lo general, tienen control sobre rampas de calentamiento, pero no de enfriamiento. Se encuentra que las

rampas de calentamiento usadas fueron constantes, siendo la más lenta de 0.1°C/min y la más rápida de 10°C/min. A nivel industrial dependiendo el tipo de horno las rampas de calentamiento pueden ir desde unos cuantos grados, hasta cientos de grados por minuto y nunca son constantes.

Las rampas de calentamiento o enfriamiento en un proceso de sinterización dependen de factores tales como:

1. Composición química y mineralógica de las materias primas (MP)

Si las MP son ricas en materia orgánica y carbonatos, las temperaturas de descomposición de estos compuestos requieren una rampa de calentamiento lenta, la salida vertiginosa de los gases de descomposición puede llegar hacer que el producto cerámico se desintegre.

2. Presencia de cuarzo en las MP.

Por ser aluminosilicatos, normalmente las arcillas contienen diferentes cantidades de cuarzo, que se caracteriza por presentar transformación alotrópica a los 573°C, pasando de cuarzo α a cuarzo β . Esta transformación de fase conlleva una fuerte dilatación o contracción del material. Por ello, durante el proceso de enfriamiento se debe tener precaución por el paso a esta temperatura, si no se hace correctamente el producto terminado puede presentar microgrietas, que van en detrimento de la resistencia mecánica del material. En un proceso industrial habitualmente se hace un enfriamiento rápido que va desde la temperatura máxima de sinterización hasta aproximadamente los 500°C, en el menor tiempo posible, alcanzando rampas de enfriamiento de más de 200°C/min. En los hornos mufla esto último no ocurre, no se puede controlar. Una vez se apaga el equipo, se deja enfriar hasta temperatura ambiente, sin mantener la velocidad de enfriamiento controlada.

3. Humedad residual del proceso de conformado y ligada químicamente

Las rampas al inicio del ciclo de sinterización deben ser lentas, rampas rápidas pueden causar una rápida evaporación, que desencadenaría la desintegración del cerámico.

4. Tamaño del producto terminado y su grado de compactación

Entre mayor sea el espesor del producto, el vapor de agua y los gases de descomposición van a tener más obstáculos para alcanzar la superficie. Entre más compacto sea el producto, los espacios capilares van a ser escasos y por tanto, la liberación de vapor de agua y de gases de descomposición va a estar restringida. Por consiguiente, productos con grandes espesores necesitan rampas de calentamiento lentas; por el contrario, productos con pequeños espesores se pueden sinterizar con rampas de calentamiento rápidas. En los trabajos de investigación realizados sobre esta temática [34 - 42], el tipo de horno empleado y las rampas usadas en la sinterización, muestran que esta variable no se tuvo en cuenta en el proceso de sinterización.

Dependiendo de las rampas de calentamiento y del tiempo transcurrido entre la entrada y salida del producto del horno, se definen los ciclos de cocción o sinterización. Se pueden definir dos tipos de ciclos: de cocción rápida con un tiempo de aproximadamente 30 minutos en un horno de rodillos, empleado para sinterizar productos de bajo espesor y/o bajo grado de compactación. Un ciclo de cocción lenta con un lapso de horas o días, en un horno túnel, empleado para sinterizar productos de alto espesor y/o con alto grado de compactación.

La compactación del producto es un proceso que no se ha tenido en cuenta en los trabajos de investigación realizados [36 - 39]. Su importancia radica en que, repercute en el proceso de conformado del producto y sus propiedades técnico-mecánicas.

El conformado de productos de cerámica a base de arcilla se puede llevar a cabo en estado seco, húmedo o líquido. El conformado en seco se realiza en prensas uniaxiales, donde se compacta arcilla con humedades inferiores al 8%. Se obtienen productos de formato regular, con bajos espesores (entre 6 mm y 7 mm) y alta porosidad, por ejemplo: baldosas para pisos y paredes. En el conformado en húmedo se aprovecha que un porcentaje de humedad entre del 20 al 25%, confiere a la arcilla un comportamiento plástico, que permite procesarla por extrusión. Se

obtienen productos con sección transversal de alto espesor (>10 mm) y baja porosidad, por ejemplo: bloques, ladrillo, tablones, etc.

El conformado en líquido, se realiza preparando una suspensión de arcilla en agua con un contenido de agua superior al 30%. Posteriormente, se vierte en moldes porosos donde se retira el exceso de humedad. La arcilla se deposita en las paredes del molde tomando su forma y una vez adquiere la consistencia suficiente, es retirada del mismo. Este proceso permite obtener piezas de formas irregulares y espesores variables, por ejemplo: porcelanas decorativas, lozas de cocina, sanitarios, etc. Es tan importante el proceso de conformado, que junto con el de absorción de agua, permite clasificar las baldosas para pisos y paredes de acuerdo a la norma ISO 13006 [47].

Quizá una de las variables más analizadas en este proceso es la temperatura máxima de sinterización, debido a que a esta temperatura se consolida el producto. Temperaturas muy altas pueden causar deformaciones en el producto, por la fusión de sus componentes y a temperaturas bajas el material no se consolida, repercutiendo en las propiedades mecánicas del producto. Por ello, deben ser bien estudiadas. No menos importante es el tiempo de permanencia a una temperatura dada, debido a que las reacciones en estado sólido requieren de un tiempo para que se puedan efectuar. El tiempo de permanencia a la máxima temperatura, va a depender del ciclo de sinterización, el cual está ligado al tipo de producto terminado. En términos generales, productos con espesores bajos (baja masa) se obtendrán en ciclos de sinterización rápidos, tiempos de permanencia de unos pocos minutos. Productos con espesores altos (alta masa) en ciclo de sinterización lentos, tiempos de permanencia de varios minutos, inclusive horas. Algunos trabajos relacionados con esta temática muestran que esta variable ha sido analizada en condiciones muy distintas de las empleadas en un proceso industrial. El tiempo de permanencia mínimo reportado fue de 1 hora y el máximo de 72 horas [37, 38].

A nivel industrial el consumo de energía (combustible fósil), determina el costo económico del proceso de sinterización. Cualquier modificación en el ciclo de sinterizado que involucre un mayor consumo de energía, va a ser poco viable para que una empresa lo implemente. Por el contrario, la industria busca materias primas que ayuden a reducir los costos de producción, sea bajando el consumo de materias primas, disminuyendo el consumo de energía, materias primas más económicas o que ayuden a incrementar los ciclos de producción etc. Un cambio en el proceso de producción no puede ir en detrimento de la calidad del producto terminado (propiedades técnicas, mecánicas y estéticas). A este respecto, los trabajos de investigación básica no evalúan las características estéticas del producto terminado, es decir, si el producto es esmaltado qué efectos tiene sobre el esmalte, si se presenta cambio de color, o defectos tales como poros, pecas, burbujas, grietas. Aspectos que determinarán su llegada al consumidor final.

1.3 Uso del lodo como materia prima para pigmentos inorgánicos

El lodo galvánico al ser un sólido complejo con altos contenidos de metales pesados dificulta encontrar un proceso en el que pueda ser usado como materia prima, sin incrementar los costos de producción. Los pigmentos inorgánicos, al estar compuestos químicamente por óxidos, sulfuros, silicatos, aluminatos, sulfatos o carbonatos, con estructuras cristalinas bien definidas; ofrecen una posible aplicación para los LG. El pigmento inorgánico está constituido por una red hospedera, en la que se integra un componente pigmentante o cromóforo, por ejemplo, el metal Cr. [48].

Tradicionalmente por razones de costos y facilidad de procesamiento, los pigmentos inorgánicos se preparan mezclando las diferentes materias primas, para luego ser calcinadas a altas temperaturas. Después del proceso de calcinación el pigmento se lava, seca y muele, hasta alcanzar un tamaño de partícula micrométrico.

Un método no convencional, con aplicación a nivel industrial para la producción de pigmentos inorgánicos es el método sol-gel. Consiste en la formación de un sol (suspensión dispersa de partículas en el seno de una fase líquida) como etapa intermedia y su posterior transformación en gel, formando una red tridimensional infinita que se extiende a través del líquido [49]. Al igual que el método tradicionalmente empleado en la síntesis de pigmentos, el gel formado debe ser calcinado, molido y lavado.

Sin importar el método empleado en la producción de pigmentos inorgánicos, estos deben cumplir propiedades específicas:

- i)* Físicas y químicas: composición química, contenido de humedad y sales, contenido de materia soluble en agua y en ácido, tamaño de partícula, densidad y dureza.
- ii)* Estabilidad: resistencia a la luz, clima, calor y productos químicos, resistencia a la corrosión, retención de brillo.
- iii)* Comportamiento en el medio de aplicación: interacción con el ligante, dispersabilidad, estabilidad en el vehículo de aplicación, compatibilidad y efecto solidificador.
- iv)* Color: intensidad del tinte o del poder de iluminación, capacidad de cubrimiento.

La evaluación del color es fundamental en un material cerámico, las diferencias de color es uno de los ítems de evaluación de producto terminado más importantes en la calidad de las baldosas cerámicas [50]. En la industria cerámica el método más usado es el basado en el espacio de color triestímulo CIELAB. El espacio de color tridimensional se construye a partir de tres ejes que son perpendiculares entre sí, imagen 1.1. El eje L^* da la luminosidad: un objeto blanco tiene un valor L^* de 100 y el valor L^* de un objeto negro es 0. Los colores cromáticos se describen utilizando los dos ejes en el plano horizontal. El eje a^* es el eje que va del verde ($-a^*$) al rojo ($+a^*$) y el eje b^* va del azul ($-b^*$) al amarillo

embargo, el costo es quizá, el más alto de las materias primas de la industria cerámica, convirtiéndose en uno de los factores determinante del valor comercial del producto terminado. Por esta razón la industria cerámica de pisos, paredes, gres, ladrillos, bloques, se encuentra en continua búsqueda de materias primas convencionales y no convencionales que les permitan reducir sus costos de producción. Al respecto, Doynov M. et al [52], partieron de residuos de las capas de recubrimiento desgastado de reactores de refinerías de petróleo y los mezclaron con óxidos de cromo, hierro y magnesio de alta pureza. Los empastillaron y finalmente calcinaron a temperaturas entre los 700°C y 1100°C, durante una hora. Los autores concluyen que, de acuerdo a la temperatura de síntesis del pigmento, se obtienen espinelas de magnesio cromo y aluminio.

Otros estudios, emplean diferentes mezclas de residuos peligrosos y no peligrosos en la producción de pigmentos [53 - 57], sin embargo, solo se avanza hasta la preparación y caracterización del pigmento, sin llegar a su aplicación en el producto terminado en condiciones industriales, por ejemplo, un esmalte cerámico o una fritada. La evaluación del pigmento obtenido en el producto terminado es indispensable para evaluar la reacción de este con la matriz. En estos estudios, el método de preparación del pigmento es el método tradicional.

Se han empleado diferentes métodos para la extracción o recuperación de los metales contaminantes presentes en los lodos galvánicos: extracción con solventes orgánicos o inorgánicos, encapsulación en materiales inertes y como materia prima en la elaboración de materiales cerámicos. El presente trabajo de investigación muestra la importancia de evaluar los cambios en las propiedades mecánicas y de lixiviación del material adicionado (LG) en condiciones industriales y su comportamiento puesto en servicio.

Bibliografía

[1] F. Rojas Martínez-Parets. Desde la globalización hasta la Conferencia de Estocolmo. Anales de la Universidad de Alicante. Facultad de Derecho. 1994, 9:

- [11] S.C. Gad, Nickel and Nickel Compounds, Editor(s): Philip Wexler, Encyclopedia of Toxicology (Third Edition), Academic Press, 2014, Pages 506-510, ISBN 9780123864550, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00889-7>.
- [12] S.C. Gad, Chromium, Editor(s): Philip Wexler, Encyclopedia of Toxicology (Third Edition), Academic Press, 2014, Pages 952-954, ISBN 9780123864550, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00828-9>.
- [13] S.C. Gad, Copper, Editor(s): Philip Wexler, Encyclopedia of Toxicology (Third Edition), Academic Press, 2014, Pages 1034-1036, ISBN 9780123864550, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00834-4>.
- [14] J. Száková. M. Krýchová. P. Tlustoš. "The risk element contamination level in soil and vegetation at the former deposit of galvanic sludges," J. Soils Sediments, vol. 16, no. 3, pp. 924– 938, 2016. <https://doi.org/10.1007/s11368-015-1301-5>
- [15] R. S. Newman. Love Canal: A Toxic History From Colonial Times to The Present. Book. ISBN 9780190262846. 2016. Oxford University Press. <https://books.google.com.co/books?id=2GURDAAAQBAJ>.
- [16] Contraloría general de la república. (2021). Informe auditoría de cumplimiento planes de contingencia en rellenos sanitarios. Autoridad Nacional de Licencias Ambientales – ANLA. CGR CDMA No. 020 Diciembre de 2021. <https://www.contraloria.gov.co/documents/20125/318948/202102020++Informe+Auditoría+de+Cumplimiento+ANLA+Planes+de+Contingencia+Rellenos+Sanitarios.pdf>
- [17] J.E. Silva. D. Soares. A.P. Paiva. J.A. Labrincha. F. Castro. Leaching behaviour of a galvanic sludge in sulphuric acid and ammoniacal media. J Hazard Mater. 2005 May 20;121(1-3):195-202. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.02.008>. PMID: 15885422.
- [18] F. Vegliò. R. Quaresima. P. Fornar. S. Ubaldini. Recovery of valuable metals from electronic and galvanic industrial wastes by leaching and electrowinning. Waste Manag. 2003;23(3):245-52. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(02\)00157-5](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(02)00157-5).
- [19] T. Pham. T.D. Huyen. M.T. Dang. T.T. Huyen, T.A. Green, S. Roy, Electrochemical copper recovery from galvanic sludge, Hydrometallurgy, Volume 164, 2016, Pages 295-303, ISSN 0304-386X, <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.06.028>.

- [20] P. Fornari. C. Abbruzzese. Copper and nickel selective recovery by lectrowinning from electronic and galvanic industrial solutions. *Hydrometallurgy* 52, 1999. 209–222. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(99\)00019-5](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(99)00019-5)
- [21] J.E. Silva, A.P. Paiva, D. Soares, A. Labrincha, F. Castro, Solvent extraction applied to the recovery of heavy metals from galvanic sludge, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 120, Issues 1–3, 2005, Pages 113-118, ISSN 0304-3894, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.12.008>.
- [22] M.V. Buzaeva. O.A. Zaval'tseva. O.A. Davydova. Extraction of heavy metals from galvanic sludges. *Russ J Appl Chem* 84, 727–729 (2011). <https://doi.org/10.1134/S1070427211040306>
- [23] P.T. Souza. E. Silva. N. De Mello. M.M. Menezes Duarte. Conceição B.S.M. Montenegro, A. Araújo, N. Barros Neto, B. Valdinete Lins da Silva, Extraction and recovery of chromium from electroplating sludge, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 128, Issue 1, 2006, Pages 39-43, ISSN 0304-3894, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.07.026>.
- [24] V. Bednarik. M. Vondruska. M. Koutny. Stabilization/solidification of galvanic ludges by asphalt emulsions, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 122, Issues 1–2, 2005, Pages 139-145, ISSN 0304-3894, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.03.021>.
- [25] P.G. Ract, D.C.R. Espinosa, J.A.S. Tenório, Determination of Cu and Ni incorporation ratios in Portland cement clinker, *Waste Management*, Volume 23, Issue 3, 2003, Pages 281-285, ISSN 0956-053X, [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(02\)00061-2](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(02)00061-2).
- [26] R Cioffi, M Lavorgna, L Santoro, Environmental and technological effectiveness of a process or the stabilization of a galvanic sludge, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 89, Issues 2–3, 2002, Pages 165-175, ISSN 0304-3894, [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00310-7](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00310-7).
- [27] C.R. Denise. J. Espinosa. A.S. Tenório, Laboratory study of galvanic sludge's influence on the clinkerization process, *Resources, Conservation and Recycling*, Volume 31, Issue 1, 2000, Pages 71-82, ISSN 0921-3449, [https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(00\)00072-0](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(00)00072-0).
- [28] S. Dongsheng. M. Huang. F. Huajun. L. Na. Z. Yuyang. L. Yuyang. Effect of waste addition points on the chromium leachability of cement produced by co-

processing of tannery sludge, *Waste Management*, Volume 61, 2017, Pages 345-353, ISSN 0956-053X, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.01.039>.

[29] R. Cioffi, M. Lavorgna, M. Marroccoli, L. Santoro, Stabilization of a Galvanic Sludge by Means of Calcium Sulphoaluminate Cement, Editor(s): J.J.J.M. Goumans, G.J. Senden, H.A. van der Sloot, *Studies in Environmental Science*, Elsevier, Volume 71, 1997, Pages 823-830, ISSN 0166-1116, ISBN 9780444827715, [https://doi.org/10.1016/S0166-1116\(97\)80267-1](https://doi.org/10.1016/S0166-1116(97)80267-1).

[30] 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*, Volume 136, Issue 3, 2006, Pages 837-845, ISSN 0304-3894, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.01.020>.

[31] A. Król. Effect Of High Temperature on Immobilization of Heavy Metals in Concrete with An Addition of Galvanic Sludge. *WIT Transactions on Ecology and the Environment*. Volume 109. Pages 9. Page Range 31 – 339. Published 2008. Paper <https://doi.org/10.2495/WM080351>.

[32] A. Król. Durability of stabilized galvanic sewage sludge against the impact of sea water and sulfate solutions. *Environment Protection Engineering*. Vol. 38 2012 No. 4. <https://doi.org/10.5277/EPE120403>

[33] Z. Yan-bing. C. Wen-hui. L. Yi-xuan. X. Xiao-xiong. L. Zhao-bo. C. Da-qiang. Influence of slag particle size on performance of ceramic bricks containing red clay and steel-making slag, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2019, Volume 127, Issue 2, Pages 105-110, Released on J-STAGE February 01, 2019, Online ISSN 1348-6535, Print ISSN 1882-0743, <https://doi.org/10.2109/jcersj2.18137>

[34] D. Alvarez Rozo. J. Sánchez Molina. & J.F. Gelves (2017). Influencia de las materias primas y de la técnica de moldeo en la fabricación de productos cerámicos tipo gres. *INGENIERÍA Y COMPETITIVIDAD*, 19(2), 89–101. <https://doi.org/10.25100/iyc.v19i2.5296>

[35] J.M. Rocha de Figueirêdo. J.R. Sousa Silva. G. De Araújo Neves. H.C. Ferreira. L. Navarro de Lima. Influence of Processing Variables on Clay-Based Ceramic Formulations. *Mat. Res.* 22 (03) • 2019 • <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2018-0548>

[36] M.P. Moreno Quintero, Y.A. Pabón Acevedo, L. Cely Illera. J. Cely Niño. Influencia de la molienda húmeda en el comportamiento estructural y mecánico de productos cerámicos conformados por extrusión de una arcilla del Zulia (Norte de Santander, Colombia), *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*,

Volume 58, Issue 5, 2019, Pages 190-198, ISSN 0366-3175,
<https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2019.01.001>.

[37] S. Elvira. B.D. Karlovic. Z. Dalmacija. S. Tamas. D.J. Miljana. Prica & Jonjaua G. Ranogajec. Preliminary evaluation of galvanic sludge immobilization in claybased matrix as an environmentally safe process, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 43:5, 528-537, 2008. DOI: 10.1080/10934520701796531

[38] J.M. Magalhães. J.E. Silva. F. P. Castro. J.A. Labrincha. Kinetic study of the immobilization of galvanic sludge in clay-based matrix, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 121, Issues 1–3, 2005, Pages 69-78, ISSN 0304-3894,
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.01.022>.

[39] Z. Lianyang. Production of bricks from waste materials – A review, *Construction and Building Materials*, Volume 47, 2013, Pages 643-655, ISSN 0950-0618,
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.05.043>.

[40] I.A Levitskii. Y.G. Pavlyukevich. E.O. Bogdan. Production of Keramzit Gravel Using Galvanic Sludge. *Glass Ceram* 70, 255–259 (2013).
<https://doi.org/10.1007/s10717-013-9555-0>

[41] J.M. Magalhães. J.E. Silva. F.P. 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.* 2004 Jan 30;106(2-3):169-76. doi: 10.1016/j.jhazmat.2003.11.011. PMID: 15177107.

[42] A. Yaras, M. Sutcu, E. Erdogmus, O. Gencil. Recycling and immobilization of zinc extraction residue in clay-based brick manufacturing, *Journal of Building Engineering*, Volume 41, 2021, 102421, ISSN 2352-7102,
<https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2021.102421>.

[43] D. Simón, C. Perez-Battistessa, D. Cazzaniga-Arduzzo, S. Gass, A. Cristóbal. Valorization of sludge from the effluent treatment of the dairy industry as clay substitutes in building bricks, *Construction and Building Materials*, Volume 307, 2021, 124955, ISSN 0950-0618,
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124955>.

[44] V. Mymrine, M.J.J.S. Ponte, H.A. Ponte, N.M.S. Kaminari, U. Pawlowsky, G.J.P. Olyon, Oily diatomite and galvanic wastes as raw materials for red ceramics fabrication, *Construction and Building Materials*, Volume 41, 2013, Pages 360-364, ISSN 0950-0618, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.11.041>.

[45] L. Heidari, M. Jalili-Ghazizade. Recycling of spent industrial soil in manufacturing process of clay brick, *Process Safety and Environmental Protection*, Volume 145, 2021, Pages 133-140, ISSN 0957-5820, <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.08.004>.

[46] J. J. Castañeda, E. Espejo. (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". Trabajo de investigación presentado como requisito parcial para optar al título de: Magister en Ingeniería - Materiales y procesos. Universidad Nacional de Colombia. Repositorio de la universidad Nacional de Colombia. <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/56789>

[47] ISO 13006. Standard, "Ceramic tiles - Definitions, classification, characteristics and marketing," *Int. Stand.*, vol. 1998, no. 1, 1998.

[48] G. Buxbaum. Introduction to Inorganic High-Performance Pigments. ISSN 9783527302048. Pag 1-6. 2001. DOI <https://doi.org/10.1002/3527600493.ch1>

[49] L. C. Klein, Sol-gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics, and specialty shapes. Piscataway, New Jersey, 1988.

[50] Z.M Dai, D.S Li, & H. Xie. The Analysis for Evaluation of Ceramic Tile's Color Difference Based on CIELAB Color Space. In *Advanced Materials Research (Vols. 490–495, pp. 3726–3732)*. 2012. Trans Tech Publications, Ltd. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.490-495.3726>

[51] *Precise Color Communication: Color Control from Perception to Instrumentation*. (2007) Konica Minolta Sensing, Inc.

[52] M. Doynov, T. Dimitrov, S. Kozhukharov. Alternative technological approach for synthesis of ceramic pigments by waste materials recycling, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Volume 55, Issue 2, 2016, Pages 63-70, ISSN 366-3175, <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2016.01.002>.

[53] G. Costa, M.J. Ribeiro, J.A. Labrincha, M. Dondi, F. Matteucci, G. Cruciani, Malayaite ceramic pigments prepared with galvanic sludge, *Dyes and Pigments*, Volume 78, Issue 2, 2008, Pages 157-164, ISSN 0143-7208, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2007.11.004>.

[54] X. Griselda. X. Gayo, E. Araceli. Lavat, Green ceramic pigment based on chromium recovered from a plating waste, *Ceramics International*, Volume 44, Issue

18, 2018, Pages 22181-22188, ISSN 0272-8842,
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.336>.

[55] G. Costa, V.P. Della, M.J. Ribeiro, A.P.N. Oliveira, G. Monrós, J.A. Labrincha, Synthesis of black ceramic pigments from secondary raw materials, *Dyes and Pigments*, Volume 77, issue 1, 2008, Pages 137-144, ISSN 0143-7208, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2007.04.006>.

[56] D. Esteves, W. Hajjaji, M.P. Seabra, J.A. Labrincha, Use of industrial wastes in the formulation of olivine green pigments, *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 30, Issue 15, 2010, Pages 3079-3085, ISSN 0955-2219, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.07.006>.

[57] J. Carneiro, D.M. Tobaldi, M.N. Capela, R.M. Novais, M.P. Seabra, J.A. Labrincha, Synthesis of ceramic pigments from industrial wastes: Red mud and electroplating sludge, *Waste Management*, Volume 80, 2018, Pages 371-378, ISSN 0956-053X, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.09.032>.

2.Desarrollo experimental

En el presente capítulo se describe la metodología empleada en la investigación desarrollada a escala industrial, como continuación del trabajo realizado a nivel de laboratorio dentro del programa de maestría en materiales y procesos [1]. Se sinterizaron tabletas de cerámica tradicional en condiciones industriales, incorporando lodo galvánico en arcilla roja. Se emplean dos ciclos de sinterización (rápido y lento) y dos métodos de conformado (prensado en seco y extrusión), usados a nivel industrial.

En el producto terminado se evalúan las características técnicas, mecánicas y la capacidad de retención metales pesados en los productos. Adicionalmente, se inició un trabajo de investigación en donde se incorporan lodos de la industria galvánica, para la producción de un pigmento inorgánico que podría ser empleado en la industria cerámica. Se usaron dos métodos de síntesis con diferentes concentraciones de lodo galvánico: el tradicional, calcinando a altas temperaturas y el método de sol-gel, mezclando la solución de extracto ácido del lodo, con solución de silicato de sodio. El gel obtenido, posteriormente se calcina a diferentes temperaturas. A continuación, se describen en detalle los procesos.

2.1 Incorporación de lodo galvánico en arcilla para pisos y paredes

2.1.1 Lodo galvánico

Como materia prima se empleó lodo galvánico generado a partir del tratamiento de aguas residuales industriales de un proceso de cromado para grifería sanitaria. Inicialmente el lodo se seca en un horno a 110°C hasta peso constante, posteriormente se muele y tamiza por malla de 90µm (imagen 2.1). Una vez

tamizado, se usa para preparar las diferentes mezclas y para caracterización. La composición química se determina a partir de fluorescencia de rayos X (FRX) empleando un equipo portátil marca X-MET 7500 de Oxford Instruments. El contenido de metales: Cu, Ni, Cr, se confirma a partir de espectrometría de absorción atómica de llama (FAAS) en un equipo Thermosolar, serie S. El análisis de C y N se realizó en un equipo de análisis elemental LECO. La composición de fases cristalinas se determinó por difracción de rayos X (DRX) en un difractómetro X'Pert Pro MPD equipado con ánodo de Cobre. Las condiciones durante el registro del difractograma fueron: Intensidad 30mA, voltaje 40kV, 2θ de 10° a 90° , velocidad de $0.2^\circ/\text{min}$ y paso de 0.02. Para la identificación de las fases cristalinas presentes se utilizó el software PANalytical High Score plus y la base de datos PDF2 del programa X Powder.



Imagen 2.1 Muestras de (A) lodo seco, (B) lodo seco, molido y tamizado

2.2 Arcilla

La arcilla fue donada por una empresa nacional dedicada a la fabricación y comercialización de productos para pisos y paredes cerámicos, la muestra proviene del proceso de molienda en seco. Para evitar cualquier interferencia generada por la distribución granulométrica de la arcilla, todas las muestras se prepararon a partir 50 kg de esta, empleando diferente composición de lodo: 2%, 5% y 8% en peso, balance arcilla, como control para los diferentes procesos se usa arcilla sin lodo,

las composiciones se escogieron de acuerdo con los resultados obtenidos en el trabajo de maestría [1]. Además, por ser una investigación a nivel industrial se mantendrán las condiciones normales de planta.

Para cada concentración de lodo con el fin de ver la consistencia de los resultados, se preparó por triplicado un kilogramo de mezcla. Una vez preparadas las mezclas lodo-arcilla en seco, se homogenizan en una jarra cerámica de bolas con agitación constante durante 30 minutos.

En el proceso de conformado por prensado en seco, las mezclas se humectan al 6.5% de agua, se compactan en una prensa hidráulica marca NANNETTI modelo MIGNON SSN/EA a una presión de 280 bar. De este proceso, se obtienen 6 probetas redondas por dosificación, con dimensiones de 100 mm de diámetro, por 6.5mm de espesor. Posteriormente, se secan en un horno a 105°C hasta obtener peso constante y se transfieren a la línea de esmaltado, donde se les aplica las capas de engobe y esmalte de línea. En tres de las muestras se usa esmalte de acabado brillante a fin de evaluar más fácilmente los defectos superficiales y en las tres probetas restantes, se aplica esmalte de acabado satinado. Una vez terminan el proceso de esmaltado, se sinterizan en un horno industrial continuo de rodillos mono-estrato, marca SACMI modelo FMA 250, con un ciclo de sinterización de 34 minutos a la temperatura máxima de 1150°C, imagen 2.2. El ciclo de sinterización se ilustra en la figura 2.1. En este ciclo el tiempo de permanencia de las muestras a la máxima temperatura es de 4 minutos.

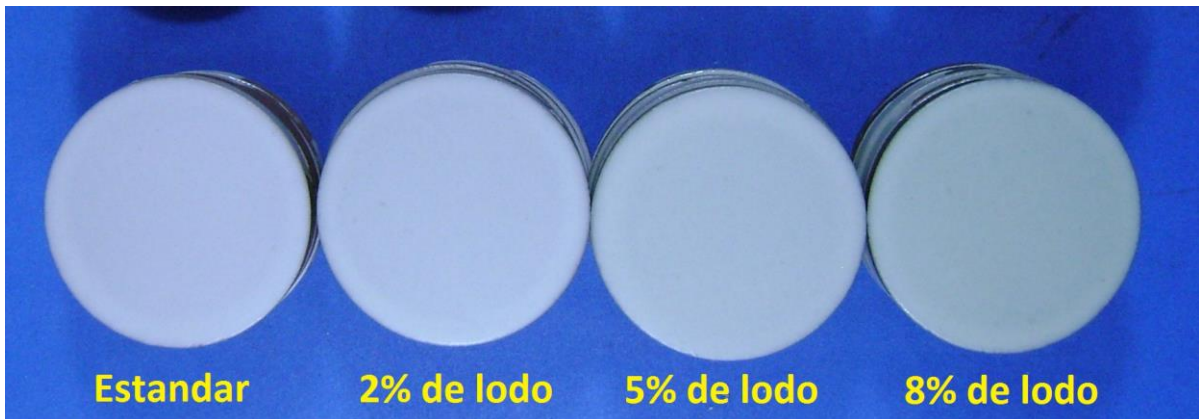


Imagen 2.2 Muestras obtenidas por prensado en seco, horno de rodillos

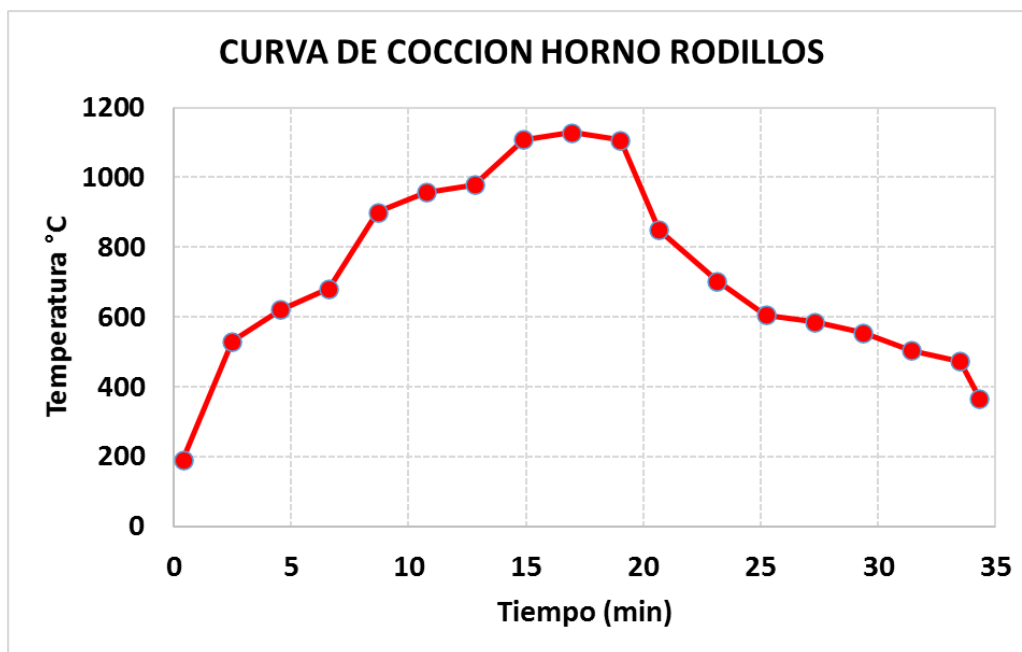


Figura 2.1 Ciclo sinterización horno de rodillos

Para el proceso de conformado por extrusión, las mezclas se humectan al 20% en agua, se extruyen bajo vacío en una extrusora de arcilla Verdés modelo 050-D, obteniéndose 3 probetas rectangulares para cada concentración de lodo, con dimensiones de 120 mm de longitud, 60 mm de ancho y 10 mm de espesor. Para la sinterización de las muestras obtenidas se usó un horno túnel industrial marca Metalcértima, con un ciclo de cocción de 42 horas a una temperatura máxima de 1150°C, imagen 2.3. El ciclo de sinterización se ilustra en la figura 2.2. En este ciclo el tiempo de permanencia de las muestras a la máxima temperatura fue de 4 horas.

Después del proceso de sinterización, se determinan las características técnicas:

- Pérdidas por calcinación: se registra el peso de las muestras antes y después del proceso de sinterizado, la diferencia entre las dos medidas expresadas en porcentaje equivale a las pérdidas por calcinación.
- Absorción de agua (ASTM C20-15) por métodos gravimétricos [2]: en esta prueba se registra el peso de la muestra después del proceso de sinterización. Posteriormente se sumerge en agua a ebullición durante 2 horas y cuando

alcanza temperatura ambiente, se pesa nuevamente. El incremento de peso en la muestra expresado en porcentaje es igual a la absorción de agua.

- Contracción lineal (ASTM C326-14) con calibrador [3]: en esta prueba se mide con un pie de rey la longitud de la probeta antes del sinterizado, posterior al sinterizado se repite la medida, la diferencia en las medidas expresadas en porcentaje es igual a la contracción lineal.
- Resistencia a la flexión en tres puntos en una máquina universal de ensayos marca Shimadzu (ASTM C674-13) [4].
- Coordenadas colorimétricas con un colorímetro marca Konica Minolta C400.

Adicionalmente, se realiza inspección de la superficie de las probetas, con el fin de identificar defectos como pinchazos, poros, burbujas, cambios de color, manchas, pecas y demás defectos que se puedan detectar. La porosidad total, se calcula a partir de la relación entre la medición de la densidad de los polvos por el método de Arquímedes, empleando una balanza analítica y con balón aforado. La densidad aparente de las probetas sinterizadas se realizó por el método de inmersión en mercurio.



Imagen 2.3 Muestras obtenidas por extrusión, horno túnel

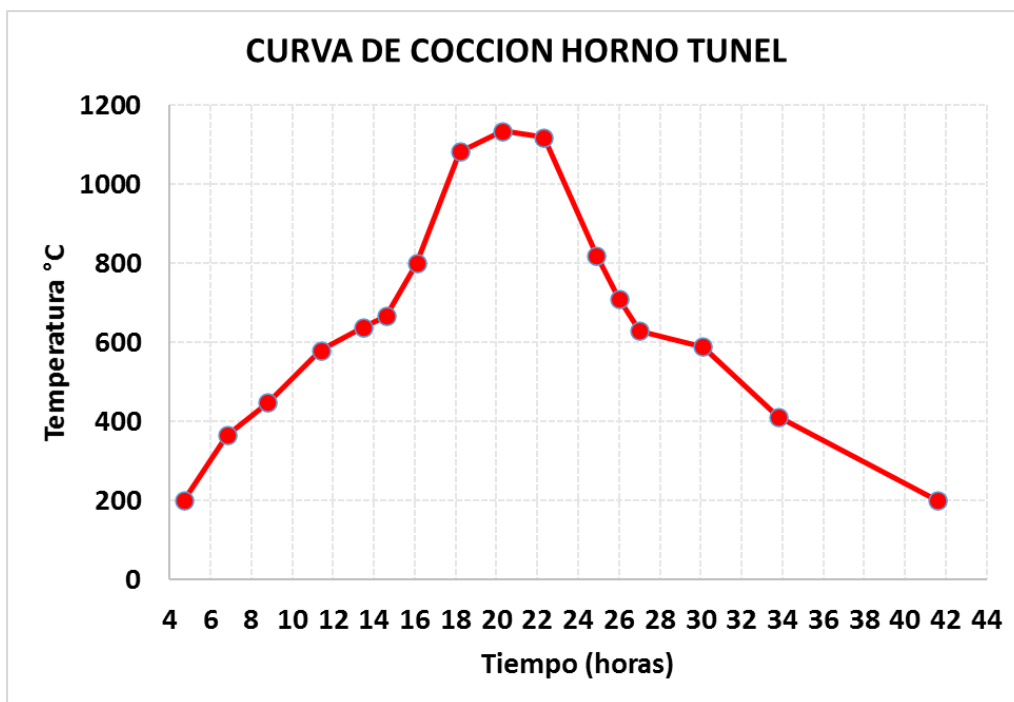


Figura 2.2 Ciclo sinterización horno túnel

Las características de las probetas como agente de retención de los metales contenidos en el lodo se evaluaron a partir de la prueba de lixiviación para determinar las características de toxicidad (TCLP por sus siglas en inglés), según norma US EPA 1311 [5]. En esta prueba, las muestras son maceradas a un tamaño de partícula < 9 mm, se disponen 50 g en un litro de solución de extracción y se somete a agitación durante 18 horas. Posteriormente se suspende la agitación y el sólido y el líquido se separan por filtración. La cuantificación de los metales extraídos en el filtrado (Cu^{2+} , Ni^{2+} , y Cr^{6+}), se determinó a partir de espectrometría de absorción atómica de llama (FAAS) en un equipo Thermosolar serie S. A.

La influencia de la adición de lodo en la estructura interna del material cerámico se determinó en probetas seleccionadas después de la prueba de resistencia a la flexión. La superficie de fractura de estas fue observada y analizada en un estereoscopio marca Olympus SZX 12. Posteriormente en el microscopio electrónico de barrido (SEM) Phenon ProX integrado con detector EDS tipo (Silicon Drift Detector SDD).

El mapeo para determinar la distribución de los metales en la estructura cerámica se realizó en un Microscopio Electrónico de Barrido Termoiónico JEOL JSM-6490LV, con electrones secundarios para alto vacío y electrones retrodispersados para alto y bajo vacío. Se usó la microsonda de rayos X – EDX, para mapear los elementos en línea y por zonas, contenidos en cada muestra. Referencia INCA PentaFETx3 Oxford Instruments.

La estructura cristalina de las especies presentes en el producto obtenido después de sinterización se realizó por difracción de rayos X (DRX), en un difractor X'Pert Pro MPD equipado con ánodo de Cobre. Las condiciones de medición fueron: Intensidad 30mA, voltaje 40kV, 2θ de 10° a 90° , velocidad de $0.2^\circ/\text{min}$ y paso de 0.02. La identificación de las fases presentes en cada uno de los materiales se realizó usando el software PANalytical High Score plus y la base de datos PDF2 del programa X Powder.

De acuerdo con lo expresado anteriormente, en la tabla 2.1 se presenta en resumen con las variables, número de probetas y condiciones a las cuales se realizó la adición de lodo en arcilla.

Tabla 2.1 Resumen condiciones y productos de la adición de lodo en arcilla

Proceso	Dosificación de lodo (% peso)	Repeticiones	Esmalte	Probetas	Total Probetas	Condiciones industriales de sinterizado
Prensado en seco - sinterizado horno rodillos	0%	Triplicado	Satinado	3	18	Ciclo: 34 minutos. Temperatura: 1150°C . Permanencia: 4 minutos
			Brillante	3		
	2%	Triplicado	Satinado	3	18	
			Brillante	3		
	5%	Triplicado	Satinado	3	18	
			Brillante	3		
	8%	Triplicado	Satinado	3	18	
			Brillante	3		
Extrusión - sinterizado horno túnel	0%	Triplicado	Sin esmalte	3	9	Ciclo: 42 horas. Temperatura: 1150°C . Permanencia: 2 horas
	2%	Triplicado	Sin esmalte	3	9	
	5%	Triplicado	Sin esmalte	3	9	
	8%	Triplicado	Sin esmalte	3	9	

2.3 Obtención de un pigmento inorgánico

2.3.1 Método Tradicional

Por ser una investigación exploratoria se estableció tener en cuenta la relación peso/ peso de las mezclas (lodo / sílice) y la temperatura de calcinación. Donde, el primer factor corresponde a la relación lodo/ sílice, con 3 niveles: 1:1, 1:2, 1:3. El segundo factor a la temperatura con 3 niveles: 900°C, 1000°C y 1100°C. Por disponibilidad de una cantidad limitada de sílice, en todos los casos la mezcla se realizó por duplicado, para un total de 18 concentraciones preparadas para realizar las pruebas. Para las condiciones de las temperaturas se tuvo en cuenta la máxima temperatura (1100°C) a la cual puede llegar el equipo con que se cuenta.

En una balanza analítica marca Symmetry con división de escala de 0.1 mg y capacidad máxima de 220 g, se hacen mezclas por duplicado de aproximadamente 100 g entre el lodo (molido y tamizado) y la sílice micronizada en relación peso/ peso: (50/ 50, 33/ 66, 25/ 75). Una vez dosificadas, mezcladas y homogenizadas manualmente, las mezclas se depositan en una cápsula de porcelana y son calcinadas a tres temperaturas: 900 °C, 1000 °C y 1100 °C; en una mufla marca vulcano 3-130 con una rampa de calentamiento de 10°/minuto hasta cada una de las temperaturas mencionadas anteriormente. El tiempo de permanencia a la temperatura relacionada es de 3 horas. Transcurrido ese tiempo se apaga la mufla hasta que las muestras alcancen temperatura ambiente, imagen 2.4.

El material sólido obtenido, se lava con agua destilada imagen 2.5, las aguas de lavado se colectan con el fin de analizar los contenidos de Cu^{+2} , Ni^{+2} y Cr^{+6} extraídos mediante espectrometría de absorción atómica de llama (FAAS). El sólido lavado se seca a 110°C, se muele y tamiza por malla de 45µm

Para evaluar el comportamiento de los pigmentos obtenidos, estos se mezclan al 5% en peso con una frita usada en la fabricación de esmaltes cerámicos, la cual previamente se muele en una jarra de bolas durante 30 minutos y luego se tamiza por malla de 90 µm. Con la mezcla homogenizada manualmente, se elaboran

probetas de 40 mm de diámetro y 15 mm de espesor. Las probetas se someten a sinterización en la misma mufla donde se calcinaron los pigmentos. Se usa una rampa de calentamiento de 10°/minuto hasta 1060 °C, temperatura a la que permanecen durante 5 minutos. Las muestras se enfrían a temperatura ambiente dentro de la mufla. La temperatura y el tiempo de permanencia para fusión son los recomendados por el fabricante de la frita.

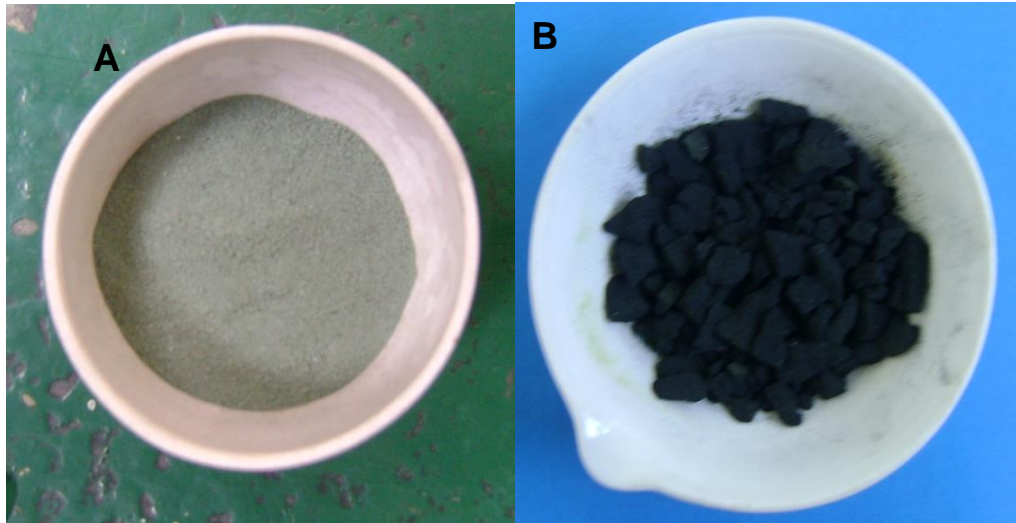


Imagen 2.4 Mezcla antes (A) y después (B) de la calcinación

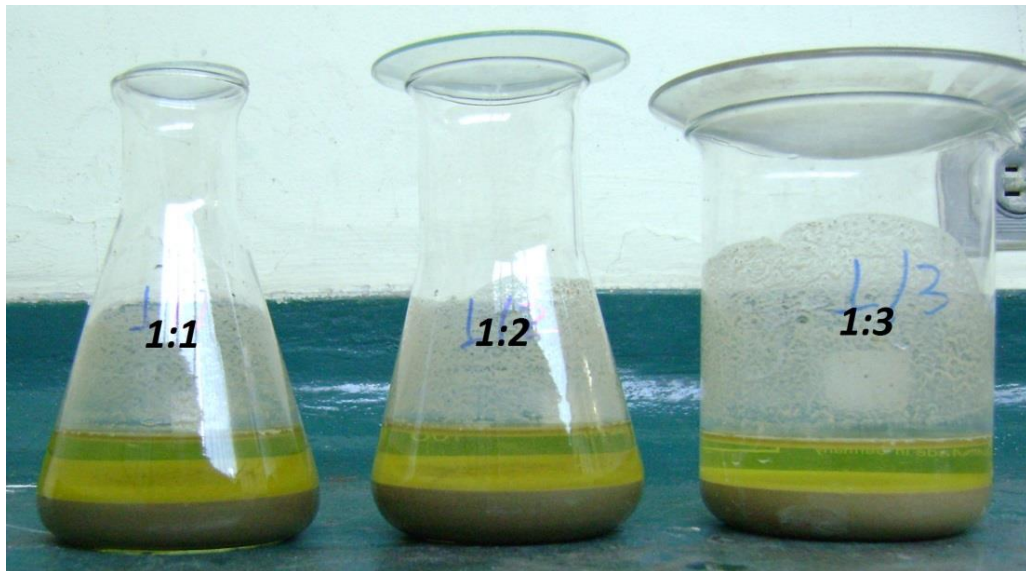


Imagen 2.5 Lavado de pigmentos calcinados a 900°C

2.3.2 Método Sol-Gel

Para la exploración en este método se decide tener en cuenta las variables relación (volumen / volumen) extracto de lodo / solución silicato de sodio y temperatura de calcinación; donde el primer factor es la relación extracto de lodo / solución silicato de sodio, con 3 niveles 1:1, 2:1, 1:2. El segundo factor es la temperatura con 3 niveles 600 °C, 700 °C, 800 °C, todas por duplicado. En resumen, se prepararon 18 concentraciones para realizar las pruebas.

En este método se aprovechan los resultados previos [1], donde el proceso de extracción de los metales se realiza en solución de ácido sulfúrico, lo que favorece la polimerización del silicato en medio ácido. Las aguas residuales del proceso galvánico son de carácter ácido, $\text{pH} \pm 2$.

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. El lodo fue transferido cuantitativamente a un vaso de precipitados de 500 mL, allí se le adicionaron lentamente 200 mL de ácido sulfúrico-agua destilada 1:1 reactivo analítico. La mezcla se homogeniza mediante agitación magnética durante 24 horas. Posteriormente, se dejó en reposo, para permitir la decantación y separación del sólido y el extracto ácido con los metales. La separación de fases se realiza por filtración en papel filtro grado 3 con tamaño medio de poro de 11 μm . Una vez se completa la transferencia del sólido, se lava varias veces con agua destilada hasta pH neutro. El destilado se transfiere cuantitativamente con agua destilada a un balón aforado de 1000 mL y se completa a volumen. Esta solución corresponde al extracto ácido con los metales.

El extracto ácido de los metales obtenido se mezcla con solución de silicato de sodio en relación volumen / volumen (1:1, 2:1, 1:2). Para 100 mL de mezcla (1:1) 50 mL de extracto ácido / 50 mL de solución de silicato de sodio, (2:1) 66 mL de extracto ácido / 33 mL de solución de silicato de sodio, (1:2) 33 mL de extracto

ácido / 66 ml de solución de silicato de sodio. La mezcla se dispone en un horno a 60°C durante 24 horas, tiempo necesario para la formación del gel, imagen 2.6.

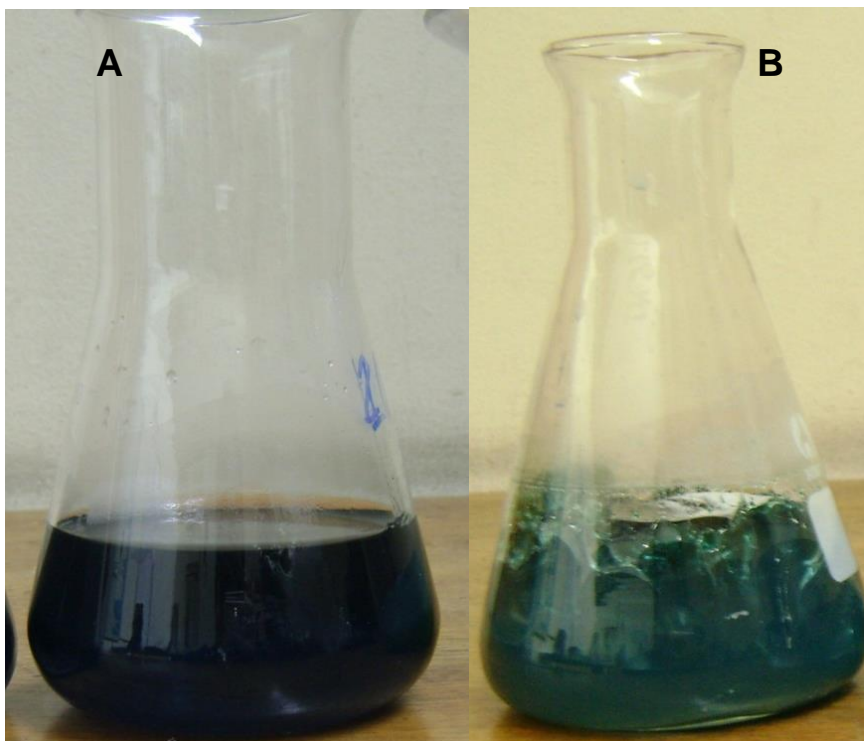


Imagen 2.6 Mezcla antes (A) y después (B) de la polimerización

El gel obtenido se transfiere a una cápsula de porcelana para ser calcinado durante 3 horas, a tres temperaturas diferentes: 600°C, 700°C y 800°C. El material calcinado se deja enfriar dentro de la mufla hasta temperatura ambiente.

El pigmento obtenido se lava con agua destilada, las aguas de lavado se colectan con el fin de analizar los contenidos de Cu^{+2} , Ni^{+2} y Cr^{+6} por espectrometría de absorción atómica de llama (FAAS), extraídos en las aguas de lavado. El sólido se seca a 110 °C, se muele y tamiza por malla de 45 μm .

Con el fin de evaluar el comportamiento de los pigmentos obtenidos, se mezclan al 5% en peso con una frita previamente molida en una jarra de bolas durante 30 minutos, usada en la fabricación de esmaltes cerámicos. Posteriormente se tamiza por malla de 90 μm . Con la mezcla se obtienen probetas de 40mm de diámetro y

15 mm de espesor. Las probetas se someten al proceso de sinterización en la misma mufla donde se calcinaron los pigmentos, usando una rampa de calentamiento de 10°/minuto hasta 1060 °C, durante 5 minutos. Las muestras se dejan enfriar hasta temperatura ambiente dentro de la mufla. La temperatura y el tiempo de permanencia para fusión son los recomendados por el fabricante de la frita.

Para los productos obtenidos en las diferentes condiciones, se realizaron los siguientes análisis:

i) Determinación de la concentración de metales (Cu^{+2} , Ni^{+2} , Cr^{+6}) en las aguas de lavado, a partir de la técnica de absorción atómica de llama (FAAS).

ii) Evaluación del cambio de color en los pigmentos en la frita de las probetas cerámicas, a partir de las coordenadas colorimétricas. Se realizó con un colorímetro marca Konica Minolta C400.

iii) Determinación de las fases cristalinas formadas durante la síntesis de los pigmentos. Se realizó en un difractómetro X'Pert Pro MPD equipado con ánodo de Cobre. Las condiciones de medición fueron: Intensidad 30 mA, voltaje 40 kV, 2θ de 10° a 90°, velocidad de 0.2°/min y paso de 0.02. La identificación de las fases presentes en cada uno de los materiales se realizó usando el software PANalytical High Score plus y la base de datos PDF2 del programa X Powder.

De acuerdo con lo expresado en el punto 2.3.1, en la tabla 2.2 se presenta un resumen con las variables, número de muestras y condiciones a las cuales se realizó la obtención de los pigmentos.

Tabla 2.2 Resumen condiciones y productos de la obtención de pigmentos

Proceso	Materias primas	Relación (sólido/sólido) (líquido/líquido)	Temperatura de calcinación	Repeticiones	Total mezclas	Condiciones de calcinado
Tradicional (sólido/sólido)	Lodo / Sílice	(1:1) (1:2) (1:3)	900°C	Duplicado	18	En mufla a la temperatura especificada de calcinación con rampa de 10°C/min con tiempo de permanencia de 3 horas.
		(1:1) (1:2) (1:3)	1000°C	Duplicado	18	
		(1:1) (1:2) (1:3)	1100°C	Duplicado	18	
Sol - Gel (líquido/líquido)	Extracto ácido lodo / solución silicato de sodio	(1:1) (1:2) (2:1)	600°C	Duplicado	18	
		(1:1) (1:2) (2:1)	700°C	Duplicado	18	
		(1:1) (1:2) (2:1)	800°C	Duplicado	18	

Bibliografía

- [1] J. J. Castañeda Bocanegra. 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. Trabajo de grado de Maestría. 2015.
- [2] ASTM, "Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water." ASTM C20-15, 2015.
- [3] ASTM, "Drying and Firing Shrinkages of Ceramic Whiteware Clays." ASTM C326-14, 2014.
- [4] ASTM, "Flexural Properties of Ceramic Whiteware Materials." ASTM C674- 13, 2013.
- [5] USEPA., "Toxicity Characteristic Leaching Procedure," Method 1311, 2011.

3.Resultados y análisis

En el presente capítulo se presentan los resultados obtenidos incorporando lodos galvánicos en arcilla para la elaboración de cerámicas para pisos y paredes. Se describen las características de las materias primas, técnicas cerámicas y las características del producto terminado: estéticas, microestructurales y ambientales. Se finaliza con las pruebas de obtención de un pigmento inorgánico, usando como materia prima lodo galvánico, mediante los métodos de sol-gel y tradicional. Se describen las características ambientales, técnicas y comportamiento de los pigmentos obtenidos, en una frita de uso industrial.

3.1 Incorporación de lodo galvánico en arcilla para pisos y paredes

3.1.1 Características materias primas

3.1.1.1 Composición química del lodo galvánico

La composición química de un lodo galvánico va a determinar su procesamiento y las propiedades del producto terminado puesto en servicio. Se emplearon dos técnicas de análisis: fluorescencia de rayos X (XRF), en donde la concentración del analito se determina directamente en la matriz del lodo y absorción atómica de llama (FAAS), en donde el análisis de metales requiere de un proceso de extracción previo, en medio ácido. En la tabla 3.1 se presentan los resultados de composición química del lodo, determinada a partir de las técnicas relacionadas. Se observa, que los metales con mayor concentración en el lodo son: Ca > Cr > Cu > Ni. Con

respecto a la composición química determinada a partir de FRX, la composición de estos 4 metales a partir de FAAS, difiere en un 23.2% para Ca^{+2} , 14.6% para Cr^{+6} , 10.9% para Ni^{+2} y 1.0% para Cu^{+2} , lo que podría estar asociado al efecto de la matriz y/o pérdidas en el proceso de extracción, ya que las concentraciones analizadas, están muy por encima de los límites de detección de las dos técnicas: 1.0×10^4 ppm para FRX y 2.00 ppm para FAAS.

Tabla 3.1 Composición química del lodo

Elemento	Ca	Cr	Ni	Cu
Porcentaje en el lodo por (XRF)	22.03 ± 0.112	11.91 ± 0.035	4.60 ± 0.197	5.08 ± 0.271
Porcentaje en el lodo por (FAAS)	16.91 ± 0.121	13.65 ± 0.015	4.24 ± 0.010	5.03 ± 0.029

La presencia de los iones de los metales Cr^{+6} , Cu^{+2} y Ni^{+2} se encuentra asociada directamente al proceso de cromado en donde se emplean sales, óxidos, bases y ácidos de estos elementos: CrO_3 , Cr_2O_3 , NiSO_4 , CuSO_4 , entre otros. La presencia del ion Ca^{+2} se asocia al proceso de tratamiento de las aguas residuales industriales, en donde el agente coagulante empleado es calcita (CaCO_3).

En la figura 3.1 se presenta el patrón de difracción del lodo empleado como materia prima. A partir de las cartas patrón ICDD 00-005-0586, la única fase cristalina identificada es la calcita (CaCO_3). Esta información se confirma a partir el espectro IR registrado para el lodo (ver Fig. 3.2), en donde las bandas de vibración a 712 cm^{-1} , 874 cm^{-1} , 1121 cm^{-1} , 1418 cm^{-1} , 1798 cm^{-1} y 2514 cm^{-1} , corresponde a CaCO_3 . Resultados similares se reportaron por Cai GB, et al, 2010 [1]. Adicionalmente, se observa una banda de vibración ancha de 3300 cm^{-1} a 3600 cm^{-1} , zona característica de vibración para los grupos OH^- , asociada a los hidróxidos de los metales. Los resultados confirman la presencia de calcita en el lodo, cuya concentración en los lodos es del 52%. En la arcilla el CaCO_3 está ausente.

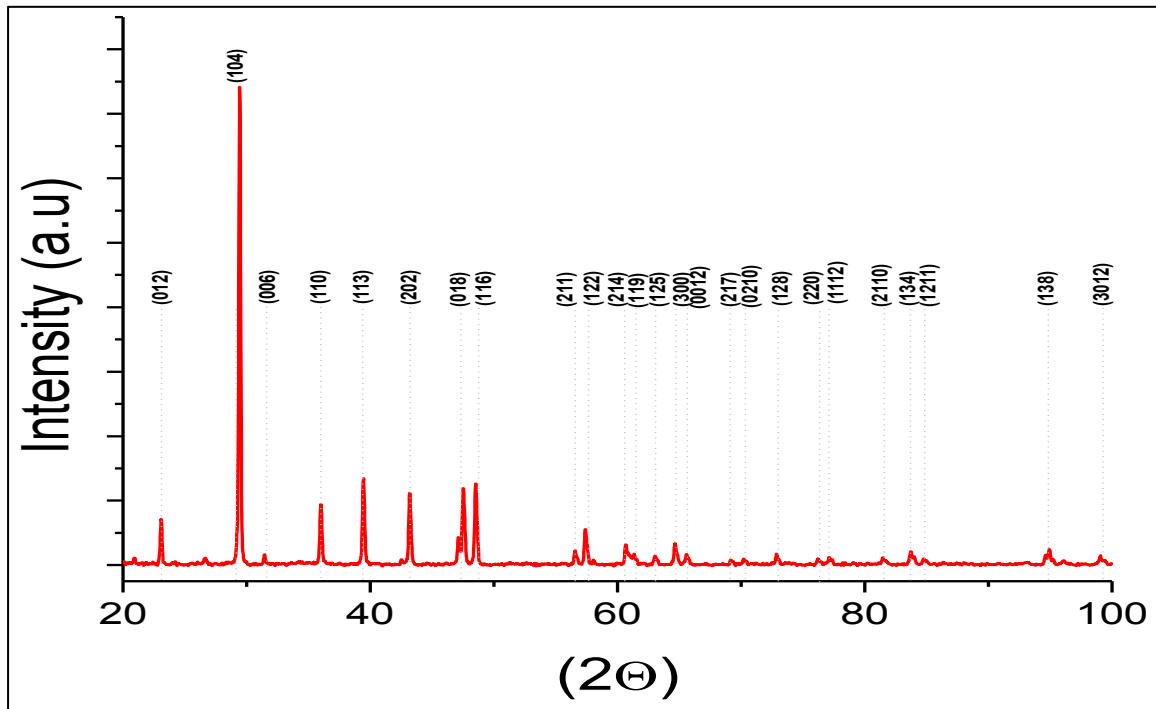


Figura 3.1 Patrón de difracción del Iodo.

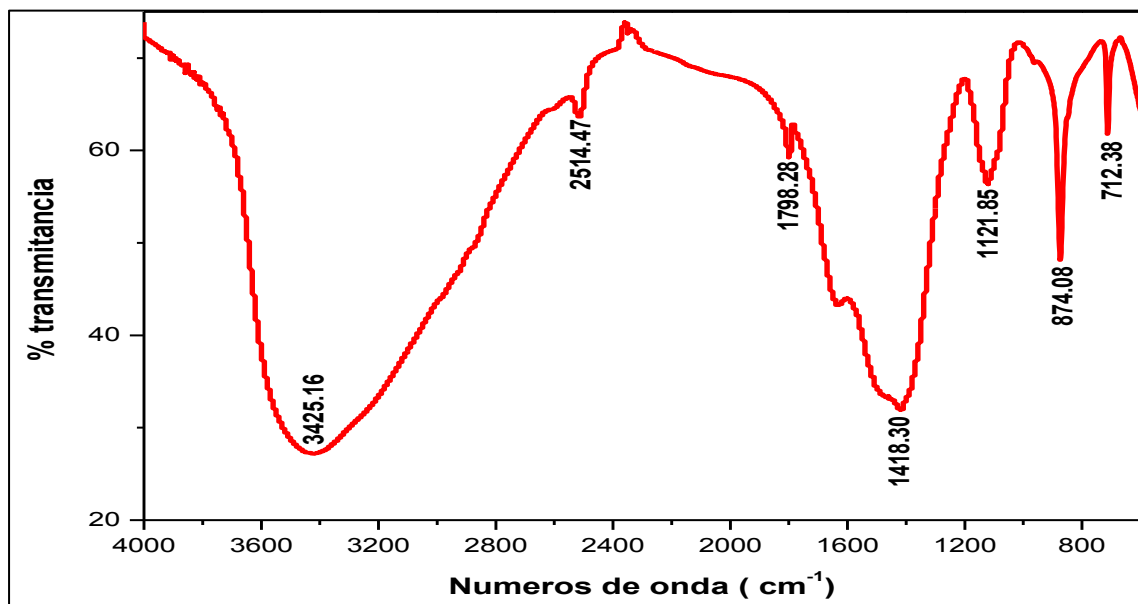


Figura 3.2 Espectro infrarrojo del Iodo

La composición de materia orgánica encontrada para el Iodo es del 23,12%, con una concentración de $6.15 \pm 0.10\%$ de C y 0.12 de N, mientras que en la arcilla es del 2,38%.

3.1.1.2 Dosificación de lodo en la arcilla

La densidad y la plasticidad son propiedades que se deben controlar estrictamente durante el proceso de conformación de la arcilla. Los cambios en la densidad del polvo afectan directamente el llenado de los moldes en el proceso de prensado [3], repercutiendo en el espesor del producto terminado, que a su vez puede afectar la resistencia a la flexión y el empaquetado del producto. En la tabla 3.2 se presentan los resultados de densidad obtenidos para tres réplicas de polvo de arcilla, dosificado con tres concentraciones diferentes de lodo: 2, 5 y 8%. La arcilla sin lodo se presenta como estándar. Se observa que la densidad promedio en el polvo decrece a medida que aumenta la cantidad de lodo adicionado; cuya densidad es de 1.05 g / mL.

Tabla 3.2 Densidad de los polvos

MUESTRAS PARA PRENSADO EN SECO – HORNO DE RODILLOS				
DOSIFICACIÓN	ESTANDAR (g/mL)	LODO 2% (g/mL)	LODO 5% (g/mL)	LODO 8% (g/mL)
1	2.403	2.395	2.364	2.335
2	2.408	2.390	2.367	2.330
3	2.400	2.394	2.368	2.337
Promedio	2.404 ± 0.004	2.393 ± 0.003	2.366 ± 0.002	2.334 ± 0.004
MUESTRAS PARA EXTRUSIÓN – HORNO TUNEL				
DOSIFICACIÓN	ESTANDAR	LODO 2%	LODO 5%	LODO 8%
1	2.405	2.350	2.336	2.215
2	2.402	2.346	2.330	2.210
3	2.401	2.352	2.237	2.207
Promedio	2.403 ± 0.002	2.349 ± 0.003	2.301 ± 0.056	2.211 ± 0.004

Por otra parte, los cambios en la plasticidad afectan el grado de compactación de las piezas, lo que puede causar problemas en el transporte de la arcilla húmeda, el producto en verde, o en el proceso de encarrado del material para secado [4]. En

la tabla 3.3 se presentan los resultados de la plasticidad obtenida para las muestras de arcilla adicionadas con tres concentraciones diferentes de lodo. En la Fig. 3.3, se observa que la plasticidad es función directa de la concentración de lodo adicionado, para las concentraciones seleccionadas. El análisis estadístico de los coeficientes de regresión con un nivel de confianza del 95% o significancia $\alpha=0.05$, presentados en las tablas 1 y 2 del anexo A. Muestran que el Valor P de los coeficientes son menores al nivel de significancia, indicando que el coeficiente de la pendiente es diferente de cero y por tanto es estadísticamente significativo. Estos resultados están directamente relacionados con el contenido de materia orgánica presente en el lodo, la cual le confiere mayor grado de plasticidad a la arcilla. Resultados similares han sido reportados por I. Demir [5], quien encuentran que el contenido de materia orgánica en los lodos afecta la plasticidad y densidad de la arcilla.

Tabla 3.3 Plasticidad de los polvos

DOSIFICACIÓN	Arcilla prensado en seco (% H ₂ O)	Arcilla extrusión (% H ₂ O)
ESTÁNDAR	20.51 ± 0.02	20.63 ± 0.01
LODO 2%	21.27 ± 0.05	21.33 ± 0.02
LODO 5%	22.05 ± 0.04	21.93 ± 0.01
LODO 8%	22.48 ± 0.01	22.34 ± 0.06

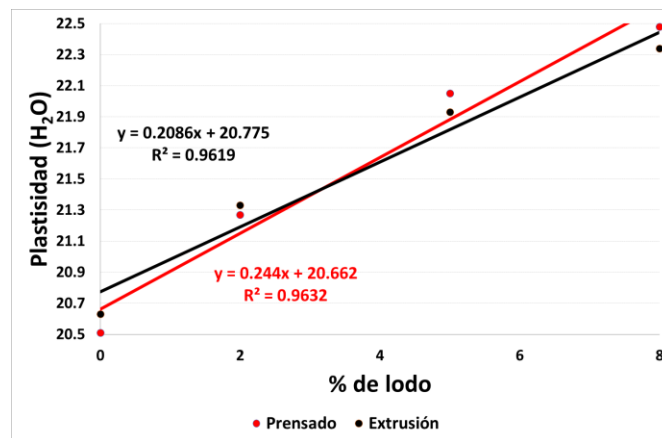


Figura 3.3 Evaluación de la plasticidad

3.1.2 Características técnicas del cerámico

En la imagen 3.1 se pueden observar las probetas luego de ser conformadas por prensado en seco y sinterizadas en horno de rodillos. De arriba hacia abajo, se observan las probetas sin lodo (**estándar**) y adicionadas con: **2%**, **5%** y **8%** de lodo. De izquierda a derecha, se presenta el triplicado (**ensayo**) para cada composición. Las tres probetas localizadas en la parte superior para cada ensayo fueron recubiertas con esmalte satinado (**ES**) y las localizadas en la parte inferior fueron cubiertas con esmalte brillante (**EB**). Al lado derecho se observan las probetas sin engobe y esmalte.

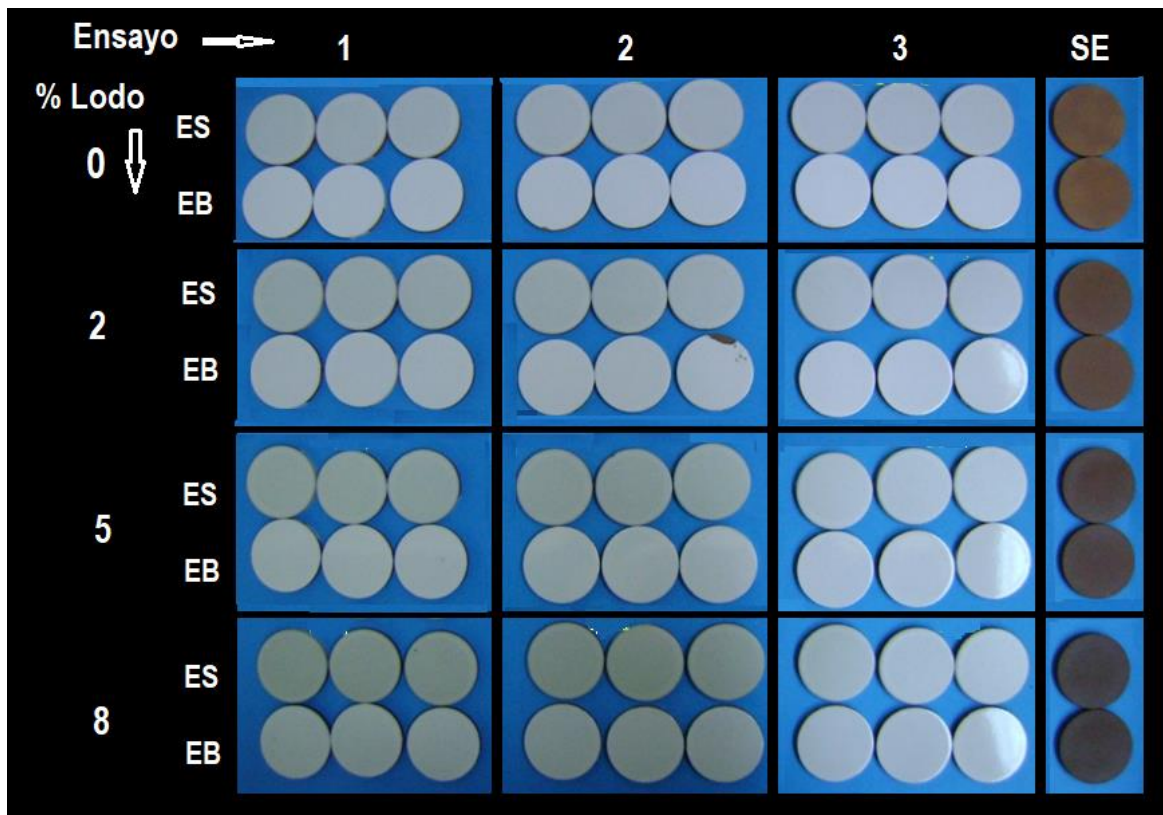


Imagen 3.1 Muestras obtenidas por prensado en seco, sinterizadas en horno de rodillos. ES=esmalte satinado, EB=esmalte brillante, SE= sin engobe, sin esmalte.

De la misma forma, las probetas conformadas por el proceso de extrusión y sinterizadas en horno túnel, se presentan en la imagen 3.2. De izquierda a derecha, se observa el triplicado para cada composición en lodo y de arriba hacia abajo las muestras de arcilla adicionadas con **2%**, **5%** y **8%** de lodo. Como **estándar** de comparación se presenta la arcilla sin lodo.

En las imágenes 3.1 y 3.2 se puede ver que, el incremento de lodo adicionado a la arcilla confiere variación en el color del producto, tendiendo hacia tonos más oscuros. En las piezas procesadas en ciclo rápido y esmaltadas este efecto se ve más pronunciado en las muestras recubiertas con esmalte satinado. En las piezas procesadas en ciclo lento como las muestras no llevan ningún recubrimiento el efecto del cambio del color es más evidente, imagen 3.2.













Ensayo	Lodo adicionado (%)			
	0	2	5	8
1				
2				
3				

Imagen 3.2 Muestras obtenidas por extrusión, sinterizadas en horno túnel

El grado de compactación de una pieza cerámica determina su resistencia mecánica. A mayor compactación mayor resistencia mecánica y viceversa. Por otra parte, la densidad aparente permite conocer el grado de compactación de una

pieza cerámica. El cambio en la densidad aparente para las muestras sinterizadas, en función de la concentración de lodo, se presenta en la figura 3.4.

En 3.4A (izquierda) se representan los resultados obtenidos para el triplicado de la densidad aparente en función de la concentración de lodo adicionado. Como estándar de comparación se incluye la arcilla. En negro se presentan los resultados obtenidos a partir de la técnica de extrusión y en rojo los correspondientes a la técnica de prensado en seco. La magnitud representada, corresponde al promedio de 6 probetas analizadas por repetición. A la derecha en la Fig. 3.4B, se representa la tendencia de los valores promedio de densidad aparente, en función de la concentración de lodo adicionado. La misma nomenclatura se conserva para los gráficos 3.5 a 3.11.

Para las probetas obtenidas por prensado en seco y sinterizadas en horno de rodillos (**línea roja**) el estándar presenta una densidad aparente promedio de 2.200 g/mL, para las concentraciones de menor a mayor porcentaje de lodo adicionado, los valores de densidad son respectivamente: 2.152 g/mL, 2.090 g/mL y 1.998 g/mL. Es decir, que a medida que incrementa el porcentaje de lodo adicionado a la arcilla, la densidad aparente decrece. Con una diferencia en magnitud con respecto al estándar de 0.047 g/mL para el 2% de lodo, 0.109 g/mL para el 5% y 0.202 g/mL para el 8%. Evidenciando que el aumento en la concentración de lodo disminuye la compactación en las piezas, en un 2.1, 5.0 y 9.2%, respectivamente.

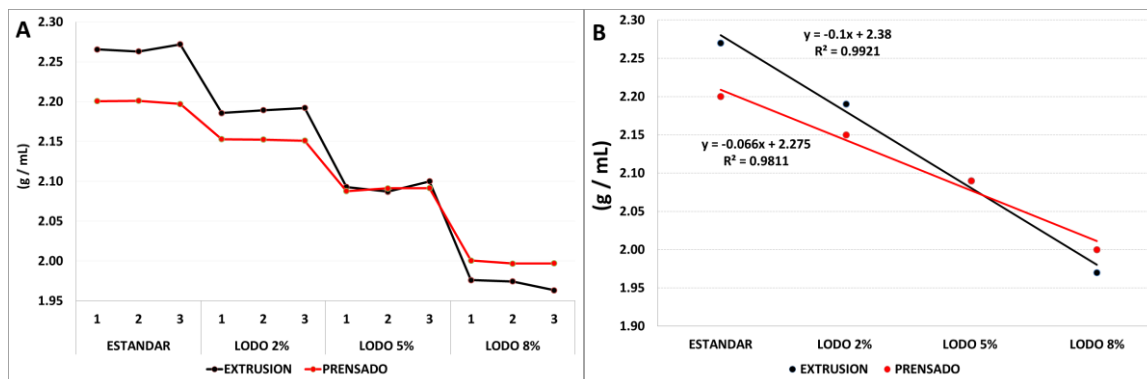


Figura 3.4 Densidad aparente

Para las probetas obtenidas por extrusión y sinterizadas en horno túnel (**Fig. 3.4B línea negra**) en promedio el estándar presenta una densidad de 2.267 g/mL y a medida que incrementa el porcentaje de lodo adicionado la densidad decrece en 2.189 g/mL, 2.068 g/mL y 1.971 g/mL, para el 2.0, 5.0 y 8.0% de lodo, respectivamente. Se observa, que a mayor porcentaje de lodo adicionado menor es la densidad aparente de las muestras. Con respecto al estándar la densidad aparente es inferior en 0.078 g/mL para la dosificación al 2%, 0.199 g/mL menos para la dosificación al 5% y 0.296 g/ml menos para la dosificación al 8%. Evidenciando que con el incremento de la concentración de lodo la compactación de las muestras es menor.

El análisis de varianza para la densidad aparente presentado en la tabla 3 del anexo A. Muestra que para un nivel de significancia $\alpha=0.05$, tanto los ciclos de sinterización como las dosificaciones de lodo a la arcilla, estadísticamente presentan diferencias significativas debido a que los resultados de Valor P son inferiores al nivel de significancia y el estadístico F calculado es mayor que el valor F crítico.

La contracción lineal es un parámetro asociado a la reproducibilidad dimensional del producto. Su variación con respecto al estándar puede hacer que el producto terminado sea de mayor o menor tamaño, dificultando el proceso de instalación de las piezas cerámicas puestas en servicio. En la figura 3.5 se presenta el comportamiento de la contracción total en el tamaño de las piezas cerámicas generada por la temperatura de sinterización y la concentración de lodo adicionado.

En la Fig. 3.5A, se observa que, a diferencia de la densidad aparente, para el triplicado obtenido a cada concentración de lodo la dispersión de los datos es mayor, este comportamiento estaría asociado a la cinética de descomposición del CaCO_3 durante el calentamiento. Para las probetas obtenidas por prensado en seco, en promedio el estándar presenta una contracción de 3.24%, mientras que a medida que incrementa la concentración de lodo, la contracción cambia de 3.34%, 3.30% y 2.92%, para el 2%, 5% y 8% de lodo, respectivamente. De manera que,

las concentraciones del 2% y 5% presentan una contracción 0.10% y 0.06% ligeramente mayor que el estándar, quiere decir que estas muestras son de menor tamaño con respecto al estándar. Por el contrario, la dosificación al 8% presenta una expansión del 0.32% con respecto al estándar. Estas muestras incrementaron su tamaño durante el proceso, en comparación con el estándar. El comportamiento de las probetas, se ha reportado por H. Alves de Oliveira y colaboradores [6], quienes encuentran que de los productos de descomposición térmica del CaCO_3 (CO_2 y CaO), el óxido de calcio en concentraciones inferiores al 3%, se comporta como un agente fundente por ser formador de vidrio de alta temperatura. Por el contrario, cuando se adiciona concentraciones $>$ al 4% a altas temperaturas, se favorece la formación de fases cristalinas de silicatos o aluminosilicatos de calcio como la anortita, que incrementan el volumen en la pieza, generando la dilatación de la misma [7]. Esta fase cristalina fue identificada en las muestras adicionadas con lodo en concentraciones superiores al 5%, como se verá más adelante, sección 3.1.5.

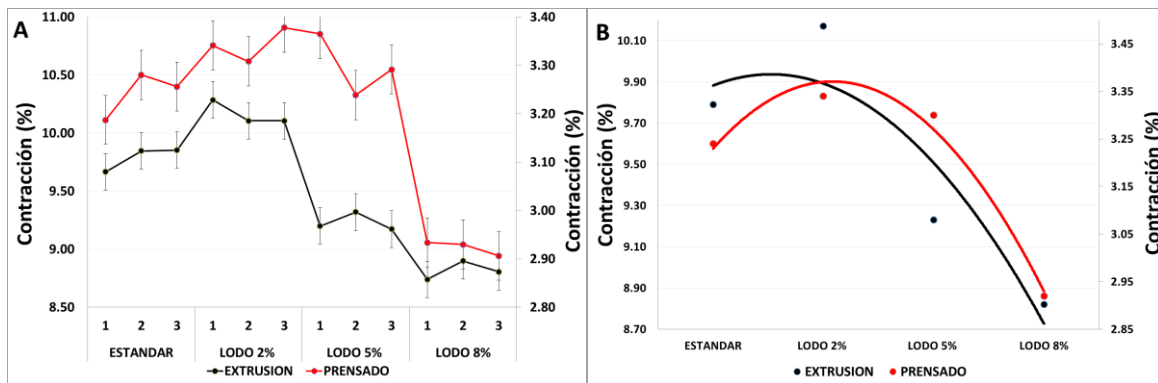


Figura 3.5 Comportamiento contracción total

Para las probetas obtenidas por extrusión en la figura 3.5A se puede ver que en promedio el estándar presenta una contracción de 9.79% y de menor a mayor porcentaje de lodo adicionado, los resultados de contracción lineal son 10.17%, 9.23% y 8.82%. De manera que, las concentraciones del 5% y 8% de lodo presentan una contracción 0.56% y 0.97% ligeramente inferiores al estándar, es decir, que estas muestras se expandieron en el proceso y por consiguiente su

volumen es mayor comparado con el estándar. Por el contrario, la dosificación al 2% presenta una contracción 0.38% mayor que el estándar, es decir, que estas muestras son de menor tamaño. Los resultados son similares a los obtenidos para las probetas obtenidas por prensado en seco. Estos resultados difieren de los presentados por Karlovic E.S. et al, quienes obtienen muestras por extrusión mezclando lodos al 1%, 5% y 10% en peso respecto a la arcilla y sinterizan entre 800 °C y 1200 °C. Para las diferentes condiciones de proceso, encuentran que, a mayor concentración de lodo, mayor es la contracción de las muestras [8].

El comportamiento del material cerámico obtenido frente al proceso de conformado Fig. 3.5B, muestra que las probetas obtenidas por extrusión presentan una mayor contracción en comparación con las obtenidas por prensado en seco. Este comportamiento se debe a que las primeras se conforman con mayor humedad que las prensadas en seco. Además, el ciclo y tiempo de permanencia en la sinterización es mayor para las probetas extruidas, dando más tiempo para que se puedan llevar a cabo el proceso de consolidación del material cerámico, debido a que a mayor tiempo a la máxima temperatura se ven beneficiadas las reacciones en estado sólido.

El análisis de varianza mostrado en la tabla 4 del anexo A, confirma que tanto los ciclos de sinterización como la adición del lodo a la arcilla, estadísticamente presentan diferencias significativas, debido a que los resultados de Valor P son inferiores al nivel de significancia $\alpha=0.05$, los valores para el estadístico F son mayores a los valores de F crítico. Es decir, que la variación del tamaño de la pieza de producto terminado no solo depende de la concentración de lodo, sino del proceso de conformado.

Las curvas obtenidas para las muestras procesadas por los dos métodos, indica que la contracción lineal es función directa de la concentración de lodo. Por otro lado, para el proceso de conformado por prensado en seco entre el 2 y el 5% de lodo el cambio no es representativo, pero incrementa en un 0.32% de contracción para el 8% de lodo adicionado.

La absorción de agua permite establecer la porosidad abierta presente en un material cerámico y junto con el proceso de conformado se puede clasificar los productos cerámicos según la norma ISO 13006 [9]. En la figura 3.6A se muestra el comportamiento para la absorción de agua, obtenido por triplicado para las probetas procesadas en diferentes condiciones. Por prensado en seco, en promedio el estándar presenta una absorción de 7.06% y de menor a mayor porcentaje de lodo; 7.54%, 8.79% y 10.50%. Con lo cual las muestras con lodo presentan una adsorción de agua mayor que el estándar: 0.47% más para la dosificación al 2%, 1.72% más para la dosificación al 5% y 3.44% más para la dosificación al 8%.

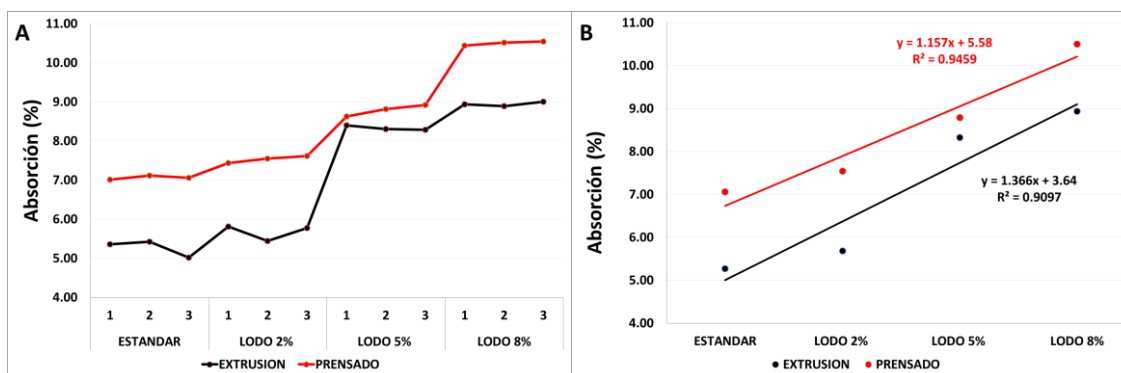


Figura 3.6 Absorción de agua

Para las probetas conformadas por extrusión, en promedio el estándar presenta una absorción de 5.27% y en las concentraciones de menor a mayor porcentaje de lodo 5.68%, 8.71% y 8.94%. Con lo cual las muestras con lodo presentan una adsorción de agua mayor que el estándar: 0.41% más para la dosificación al 2%, 3.44% más para la dosificación al 5% y 3.67% más para la dosificación al 8%.

Independientemente del proceso de conformado, con el incremento en la concentración de lodo se produce un aumento de la adsorción de agua Fig. 3.6B, lo que indica que la porosidad abierta incrementa por la adición de lodo. Este comportamiento está asociado con el CO₂ producido durante la descomposición del CaCO₃ en el lodo. La salida del gas incrementa la porosidad abierta en las probetas. Se puede ver que las probetas obtenidas por extrusión presentan una

menor absorción de agua que las obtenidas por prensado en seco. En este caso, no sólo influye el porcentaje de lodo añadido a la arcilla, sino también el proceso de conformado y sinterizado utilizado en su elaboración, donde las probetas quedan más compactas, con tiempos largos de permanencias en horno lo que permite mejores reacciones en estado sólido. El análisis de varianza para la absorción de agua presentado en la tabla 5 del anexo A. Muestra que tanto los ciclos de sinterizado como las dosificaciones de lodo en la arcilla, estadísticamente presentan diferencias significativas; debido a que los valores de Valor P son menores al nivel de significancia $\alpha=0.05$, además, los valores del estadístico F son mayores a los valores de la F críticos.

Este comportamiento concuerda con lo presentado en la contracción figura 3.5, las muestras que presentan mayor contracción tienen menor porosidad abierta por donde pueda ingresar el agua y menos espacios para ser ocupados por la misma, figura 3.7. Los resultados anteriores coinciden con los reportados por otros autores [6, 7, 10], quienes reportan un incremento en la absorción de agua, a medida que incrementa la concentración de lodo agregado a la arcilla.

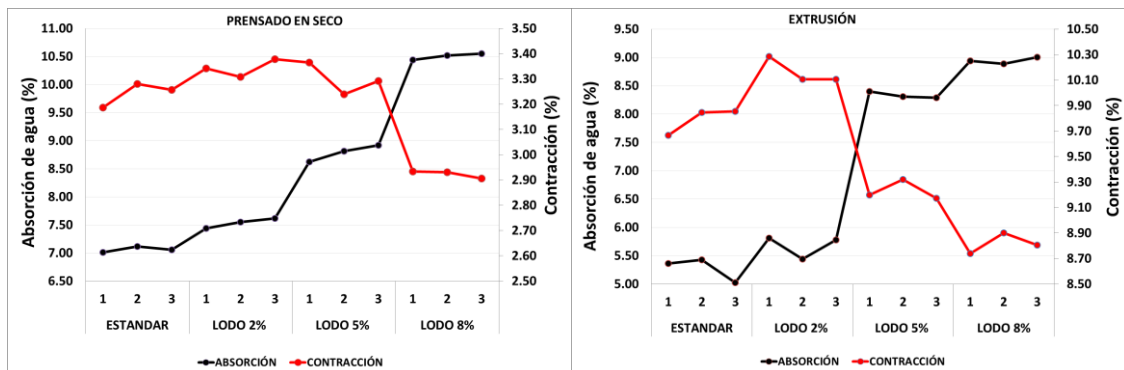


Figura 3.7 Contracción vs absorción

Otro parámetro importante en la caracterización de este tipo de materiales cerámicos es la relación entre la porosidad total y la densidad aparente y por consiguiente la resistencia mecánica. Este parámetro es un indicativo de los espacios en el interior de la pieza disponibles para ser ocupados. En la figura 3.8 se muestra el comportamiento para la porosidad total (líneas superiores del gráfico) y la porosidad cerrada (líneas inferiores del gráfico). La porosidad total resulta de

relacionar la densidad aparente (figura 3.4) de cada una de las muestras con la densidad del polvo (tabla 3.2). Para las muestras obtenidas por prensado en seco, en promedio el estándar presenta una porosidad total de 8.50%, en las concentraciones de menor a mayor porcentaje de lodo son respectivamente 10.07%, 11.67% y 14.39%. Por lo cual las concentraciones presentan una porosidad total mayor que el estándar: 1.58% más para la dosificación al 2%, 3.18% más para la dosificación al 5% y 5.90% más para la dosificación al 8%. También se puede observar que a mayor porcentaje de lodo mayor la porosidad total experimentada por las muestras

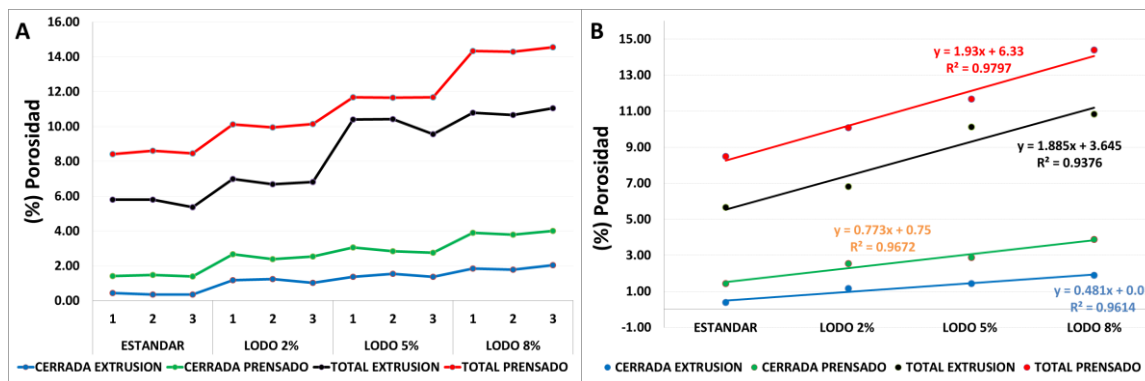


Figura 3.8 Porosidad cerrada y total

Para las muestras obtenidas por extrusión, en promedio el estándar presenta una porosidad total de 5.65%, en las concentraciones de menor a mayor porcentaje de lodo son respectivamente 6.83%, 10.13% y 10.83%. Lo anterior significa que las concentraciones presentan una porosidad total mayor que el estándar: 1.17% más para la dosificación al 2%, 4.48% más para la dosificación al 5% y 5.18% más para la dosificación al 8%. Se observa que el contenido de lodo incrementa la porosidad total de las muestras. En la imagen 3.3 se corrobora el incremento de la porosidad con la adición del lodo a las muestras, como ejemplo se comparan los estándares (A) prensado en seco y (C) extrusión; frente al a las muestras adicionadas con un 8% de peso en lodo, (B) prensado en seco y (D) extrusión.

La varianza para la porosidad total se presenta en la tabla 6 del anexo A. Se observa que, tanto los ciclos de sinterizado como las dosificaciones de lodo en la

arcilla, presentan diferencias estadísticas significativas; debido a que el valor P, es inferior al nivel de significancia $\alpha=0.05$. Adicionalmente, los valores del estadístico F son mayores a los valores de la F crítico.

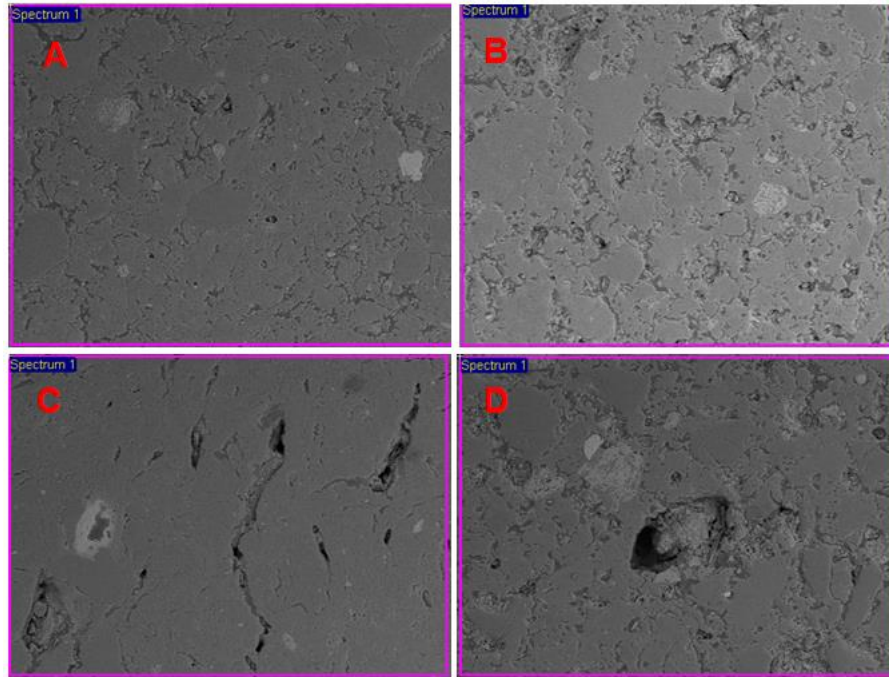


Imagen 3.3 Comparativo de la porosidad en las probetas, (A) estándar prensado en seco, (B) 8% lodo prensado en seco, (C) estándar extrusión, (D) 8% lodo extrusión. 200X.

La porosidad cerrada resulta de hacer la diferencia aritmética entre el porcentaje de la porosidad total y el porcentaje de la absorción de agua. Para las muestras obtenidas por prensado en seco, en promedio el estándar presenta una porosidad cerrada de 1.43%, en las concentraciones de menor a mayor porcentaje de lodo son respectivamente 2.53%, 2.88% y 3.89%. Por lo cual las concentraciones presentan una porosidad cerrada mayor que el estándar: 1.10% más para la dosificación al 2%, 1.46% más para la dosificación al 5% y 2.46% más para la dosificación al 8%. También se puede observar que a mayor porcentaje de lodo mayor la porosidad cerrada experimentada por las muestras.

Para las muestras obtenidas por extrusión, en promedio el estándar presenta una porosidad cerrada de 0.38%, en las concentraciones de menor a mayor porcentaje

de lodo son respectivamente 1.15%, 1.43% y 1.89%. Por lo cual las concentraciones presentan una porosidad cerrada mayor que el estándar: 0.77% más para la dosificación al 2%, 1.05% más para la dosificación al 5% y 1.51% más para la dosificación al 8%. También se puede observar que a mayor porcentaje de lodo mayor la porosidad cerrada experimentada por las muestras.

El comportamiento mostrado por las muestras en las pruebas de absorción de agua, porosidad total y cerrada (que a mayor cantidad de lodo adicionado mayor es la magnitud obtenida); está relacionado con la salida de los gases de la descomposición de la materia orgánica y el CaCO_3 presentes en el lodo y la arcilla, al ser mayores sus contenidos en las muestras con mayor adición de lodo, la salida de los gases de descomposición genera la porosidad. Estos resultados muestran que la densidad aparente es inversamente proporcional al comportamiento de la porosidad total; a mayor densidad aparente menor es la porosidad total, a menor densidad aparente mayor es la porosidad, figura 3.9.

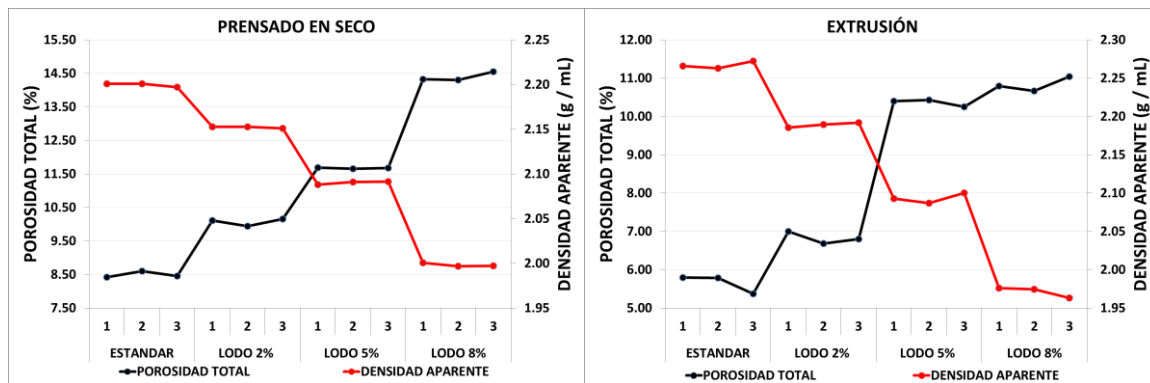


Figura 3.9 Porosidad total vs densidad aparente

Las pérdidas por calcinación constituyen un parámetro que permite determinar qué cantidad de material se descompone por la acción del aumento de temperatura. Cuanto mayor sea su magnitud, más riguroso será el control que debe emplearse en las rampas de calentamiento durante la sinterización. Esto permite evitar defectos en el producto terminado debido a la salida de gases causada por la descomposición. En la figura 3.10 se muestra el comportamiento de las pérdidas por calcinación. Para las muestras obtenidas por prensado en seco, en promedio

el estándar presenta unas pérdidas por calcinación de 4.14%, en las concentraciones de menor a mayor porcentaje de lodo son respectivamente 4.69%, 5.58% y 6.41%. Por lo cual las concentraciones presentan unas pérdidas por calcinación mayor que el estándar: 0.55% más para la dosificación al 2%, 1.44% más para la dosificación al 5% y 2.28% más para la dosificación al 8%.

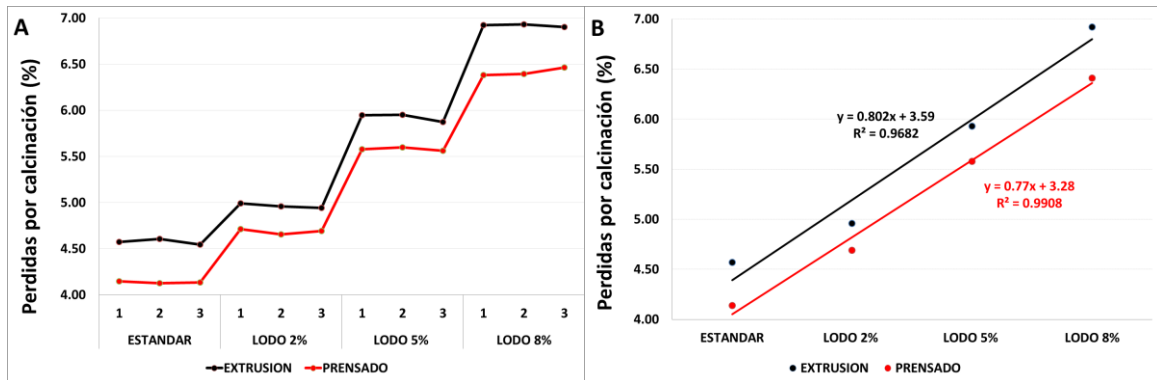


Figura 3.10 Comportamiento pérdidas por calcinación

Para las muestras obtenidas por extrusión, en promedio el estándar presenta unas pérdidas por calcinación de 4.57%, en las concentraciones de menor a mayor porcentaje de lodo son respectivamente 4.96%, 5.93% y 6.92%. Por lo cual las concentraciones presentan unas pérdidas por calcinación mayor que el estándar: 0.39% más para la dosificación al 2%, 1.35% más para la dosificación al 5% y 2.34% más para la dosificación al 8%.

En general, a partir de los resultados mostrados en la figura 3.10 se observa que, con el aumento en el porcentaje de lodo, las pérdidas por calcinación incrementan y que, según el proceso de conformado, las pérdidas por calcinación son mayores si el proceso se realiza por extrusión en comparación con las obtenidas por prensado en seco (Fig. 3.10B). Este comportamiento está asociado a la materia orgánica y el CaCO_3 contenidos en el lodo. A mayor concentración de lodo adicionado incrementa la descomposición sustancias de acuerdo con la temperatura sinterización y, por consiguiente, mayor será la pérdida de peso. Los resultados obtenidos son consistentes con los presentados por C. Martínez y V. Mymrin [11, 12], quienes demuestran que el aumento de las pérdidas por

calcinación es directamente proporcional al incremento de la concentración de lodo, independientemente del proceso de formación y sinterización.

En cuanto a las pérdidas por calcinación, el análisis de varianza se presenta en la tabla 7 del anexo A. Se muestra que tanto los ciclos de sinterizado como las adiciones de lodo en la arcilla, estadísticamente presentan diferencias significativas; debido a que el valor P es menor al nivel de significancia $\alpha=0.05$; además, los valores del estadístico F son mayores a los valores de la F críticos.

Una medida de la capacidad de un material cerámica para soportar esfuerzos de tensión uniaxial es la resistencia a la flexión (RF). La magnitud de esta debe cumplir con un valor mínimo requerido, que permite clasificarlo de acuerdo con la norma ISO 13006. En la figura 3.11 se muestra el comportamiento de la resistencia a la flexión para las muestras obtenidas por prensado en seco y por extrusión. Para las primeras, de menor a mayor porcentaje de lodo, la RF decrece desde 22.04 N/mm² a 18.43 N/mm² y 17.36 N/mm², para el 8% de lodo. El estándar presenta una resistencia a la flexión de 23.64 N/mm². El lodo adicionado al cerámico disminuye la resistencia a la flexión con respecto al estándar en 1.60 N/mm² para el 2%, 5.22 N/mm² para el 5% y 6.28 N/mm² para el 8%.

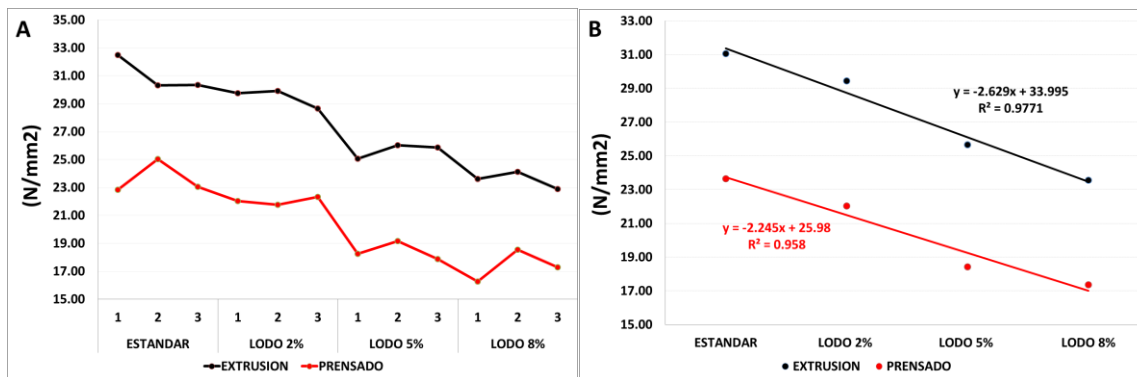


Figura 3.11 Comportamiento de la resistencia a la flexión

En las muestras obtenidas por extrusión la RF es superior a las conformadas por prensado en seco y el comportamiento frente la adición de lodo es similar. Decrece desde 29.44 N/mm² a 25.65 N/mm² y 23.55 N/mm² para la muestra con mayor

concentración de lodo (8.0%). La RF obtenida para el estándar con esta técnica de conformado es de 31.05 N/mm², La disminución en la resistencia a la flexión con respecto al estándar es de: 1.61 N/mm² para el 2% de lodo adicionado, 5.40 N/mm² para el 5% y 7.50 N/mm² para el 8%.

La caracterización del material cerámico obtenido con tres concentraciones diferentes de lodo, sinterizado a diferentes temperaturas y conformado por dos métodos distintos: prensado en seco y extrusión, muestran que el contenido de materia orgánica y de carbonato de calcio adicionado durante el procesamiento de las aguas residuales provenientes del proceso de galvanización, afectan directamente el producto terminado obtenido por la adición de lodo a la arcilla tradicionalmente empleada en la industria cerámica. Con el incremento del porcentaje de lodo, la resistencia a la flexión del producto terminado disminuye, la porosidad incrementa, al igual que la capacidad de absorción de agua, generando una estructura menos compacta y densa en el cerámico.

El análisis de varianza para el comportamiento de la resistencia mecánica presentado en la tabla 8 del anexo A. Muestra que tanto los ciclos de sinterizado como las adiciones de lodo en la arcilla, estadísticamente presentan diferencias significativas; debido a que la magnitud del valor P es inferior al nivel de significancia $\alpha=0.05$ y los valores del estadístico F son superiores a la magnitud de F crítico.

Si bien la adición de lodo disminuye la resistencia a la flexión del cerámico obtenido, en cuanto a la técnica de conformado utilizada durante el proceso, las piezas cerámicas obtenidas por extrusión, presentan mayor resistencia a la flexión que las obtenidas por prensado en seco. El mayor grado de compactación que presentan las probetas extruidas, también se reflejó en el incremento de la densidad aparente (figura 3.4), porosidad y en la capacidad de absorción del material (figuras 3.6 y 3.8). Resultados similares han sido reportados por otros autores en la síntesis de productos en cerámica tradicional (ladrillos, tabletas, tejas) adicionadas con lodo provenientes de plantas de tratamiento de aguas residuales industriales [11, 12,

13], en donde concluyen que, para diferentes variables del proceso, la adición de lodos galvánicos a la arcilla disminuye la resistencia a la flexión de las muestras.

3.1.3 Características estéticas

El color es una de las características estéticas de gran importancia en la industria cerámica. El color está determinado por tres magnitudes principales: luminosidad o brillo, tono y saturación [14]. El tono está directamente relacionado con la longitud de onda dominante y determina el color observado, de manera que puede ser primario (rojo, amarillo, azul) o una mezcla de ellos (verde, naranja, violeta, etc.) Para un material cerámico puesto en servicio, el color es una característica determinante en la estética del producto terminado. Por ello, el control de los cambios que puedan producirse en una misma pieza o entre distintas piezas es fundamental.

En el diagrama del color previamente presentado en la sesión 1.3 imagen 1.1, el conjunto de colores que puede reflejar una pieza se define con base en las coordenadas colorimétricas (a, b y L). En donde: valores positivos de (a+) corresponde a tonalidades rojas, (a-) a tonalidades verdes, (b+) amarillo y (b-) azul. La coordenada colorimétrica L, es indicativo del brillo de la pieza.

En la figura 3.12, se presenta el comportamiento de las coordenadas colorimétricas para las muestras obtenidas por prensado en seco y esmaltadas con esmalte satinado. En el eje X se presentan las concentraciones junto con el triplicado de cada una; la magnitud obtenida corresponde al promedio de 3 muestras analizadas por repetición. La misma nomenclatura se mantiene para las figuras 3.12 y 3.13. En promedio el estándar presenta las siguientes coordenadas colorimétricas: L* 82.327, a* 0.263, b* 1.580 y en las muestras adicionadas con lodo L* 81.523, a* -1.422, b* 3.337 para la dosificación al 2%; es decir, la luminosidad del producto decrece, el cambio en la coordenada a, de positivo a negativo indica un cambio de tono rojo a verde y la coordenada b, muestra un incremento en el tono amarillo.

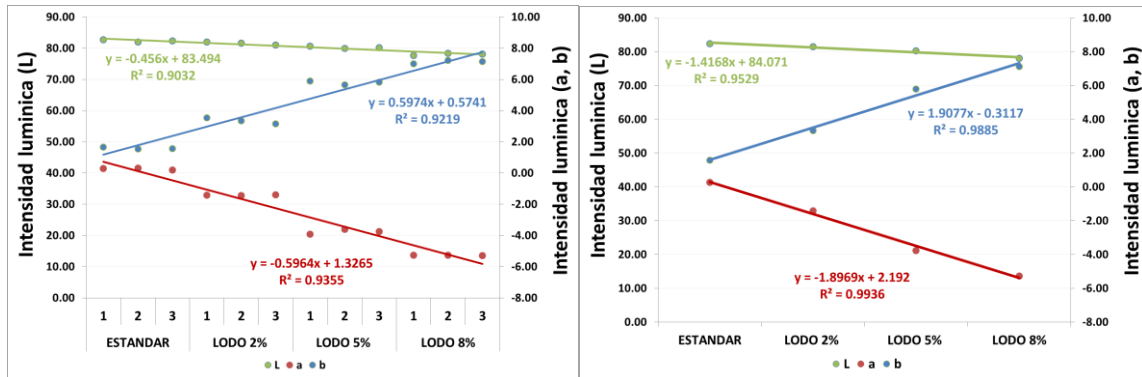


Figura 3.12 Comportamiento coordenadas colorimétricas esmalte satinado

Para el 5.0% de lodo adicionado; L^* 80.233, a^* -3.763, b^* 5.792 y para el 8%, L^* 78.034, a^* -5.279, b^* 7.121, es decir, que el comportamiento en las tonalidades de color y la luminosidad es el mismo observado para el 2.0% y se ve intensificado a medida que incrementa el porcentaje de lodo adicionado a la arcilla: perdida de luminosidad, cambio de tono rojo a verde e incremento en el tono amarillo. Ver Figura 3.12. La diferencia en las coordenadas colorimétricas con respecto al estándar satinado, se presentan en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4 Diferencias coordenadas colorimétricas con respecto al estándar satinado

MUESTRA	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE
Lodo 2%	-0.804	-1.685	1.756	3.285
Lodo 5%	-2.094	-4.026	4.212	19.166
Lodo 8%	-4.293	-5.543	5.540	39.921

En la tabla 3.4 se resume el cambio en las coordenadas colorimétricas con respecto al estándar y se confirman los resultados observados en la Fig. 3.12. En cuanto a la coordenada L^* correspondiente a la luminosidad, la adición de lodo decrece haciendo las muestras adicionadas con lodo más oscuras. Las diferencias en la coordenada a^* correspondiente al color rojo/verde, cambia el tono hacía el verde y las diferencias en la coordenada b^* correspondiente al color amarillo/azul, muestra un incremento en el tono amarillo. Los resultados de ΔE muestran que a cualquiera de los niveles de lodo adicionado el color de las muestras se ve afectado; siendo fuertemente marcado para los contenidos de lodo al 5% y 8%.

Para las muestras obtenidas por prensado en seco y esmaltadas con esmalte brillante, los resultados para las coordenadas colorimétricas se presentan en la figura 3.13 y la Tabla 5. El estándar presenta las siguientes coordenadas colorimétricas: L* 88.540, a* -0.210, b* 1.289; en las concentraciones de menor a mayor porcentaje de lodo son respectivamente: L* 87.576, a* -1.562, b* 2.216 para la dosificación al 2%; L* 86.314, a* -3.137, b* 3.244 para la dosificación al 5%; L* 84.644, a* -4.374, b* 3.643 para la dosificación al 8%.

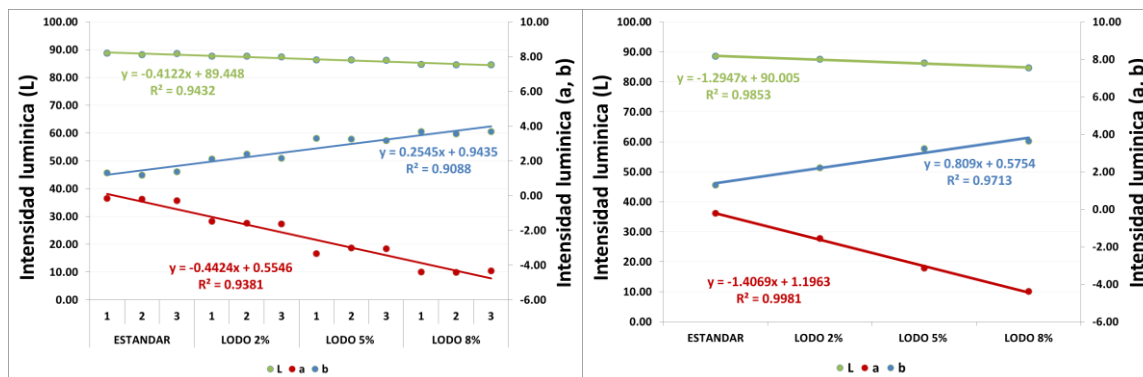


Figura 3.13 Comportamiento coordenadas colorimétricas esmalte brillante

Tabla 3.5. Diferencias coordenadas colorimétricas con respecto al estándar brillante

MUESTRA	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE
Lodo 2%	-0.964	-1.352	0.927	1.808
Lodo 5%	-2.226	-2.927	1.956	8.674
Lodo 8%	-3.895	-4.164	2.354	19.026

Los resultados obtenidos para las muestras adicionadas con lodo presentan un comportamiento similar indistintamente del esmalte usado en las muestras. La

comparación de la diferencia de cada una de las coordenadas colorimétricas con respecto al estándar muestra que la adición de lodo disminuye la luminosidad (coordenada L^*), haciendo las muestras más oscuras. La coordenada a^* correspondiente al color rojo/verde, indica que la adición del lodo hace que la tonalidad predominante sea el tono verde y las diferencias en la coordenada b^* correspondiente al color amarillo/azul, muestra que la adición del lodo incrementa el tono amarillo. Los resultados de ΔE para las muestras con esmalte brillante, al igual que para las satinadas, muestran cambio en la coloración de la pieza cerámica en función del contenido de lodo.

El análisis de varianza para el comportamiento de las coordenadas colorimétricas L^* , a^* y b^* de acuerdo con el esmalte, se presentan en las tablas 9, 10 y 11 del anexo A. Se encuentra que tanto el tipo de esmalte como las adiciones de lodo en la arcilla, estadísticamente presentan diferencias significativas en el color; debido a que el valor P es menor al nivel de significancia $\alpha=0.05$; además, los valores del estadístico F son mayores a los valores de F crítico.

Adicionalmente se puede ver en los valores de ΔE reportados en las tablas 3.4, 3.5 y presentados en la imagen 3.4; que el cambio en el color por la adición del lodo es más evidente en las piezas en las que se aplicó esmalte satinado (fila de probetas identificadas con **ES**) en comparación con aquellas en que se usó esmalte brillante (fila de probetas identificadas con **EB**). Es de destacar, que, en las muestras obtenidas por prensado en seco, engobadas y esmaltadas, se observan defectos superficiales como: pinhol, pecas, piel de naranja en el esmalte; en la imagen 3.5 se presenta la superficie de las piezas esmaltadas con los defectos, a la izquierda el estándar, a la derecha una pieza con adición de lodo del 8%. Ello, es un indicio de que hubo desgasificación mientras el esmalte estaba fundido.

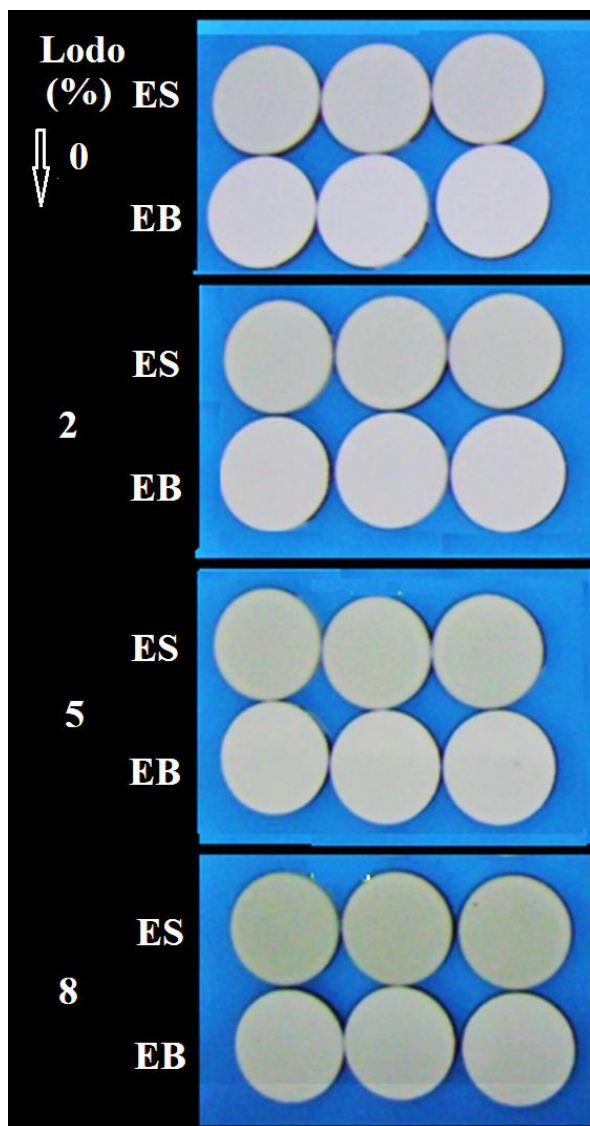


Imagen 3.4. Probetas esmaltadas con: esmalte satinado (ES), esmalte brillante (EB).

En la figura 3.14 se presenta el comportamiento de las coordenadas colorimétricas de las muestras obtenidas por extrusión. En el eje x se presentan las concentraciones junto con tres repeticiones de cada una; cada magnitud corresponde al promedio de 3 muestras analizadas por repetición. En promedio el estándar presenta las siguientes coordenadas colorimétricas: $L^* 62.21$, $a^* 7.69$, $b^* 21.31$ y de menor a mayor porcentaje de lodo: $L^* 56.75$, $a^* 7.20$, $b^* 17.99$ para la

dosificación al 2%; L^* 50.52, a^* 6.84, b^* 15.24 para la dosificación al 5%; L^* 48.78, a^* 5.55, b^* 11.78 para la dosificación al 8%.

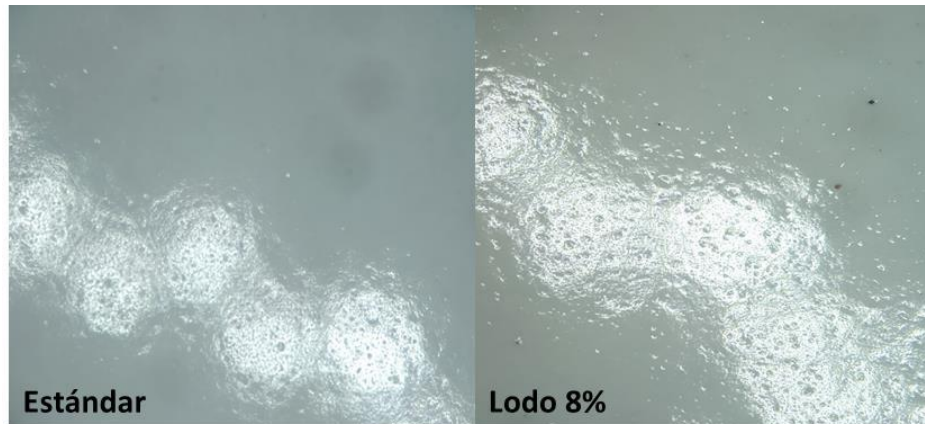


Imagen 3.5 Defectos en la superficie de la pieza esmaltada 20X.

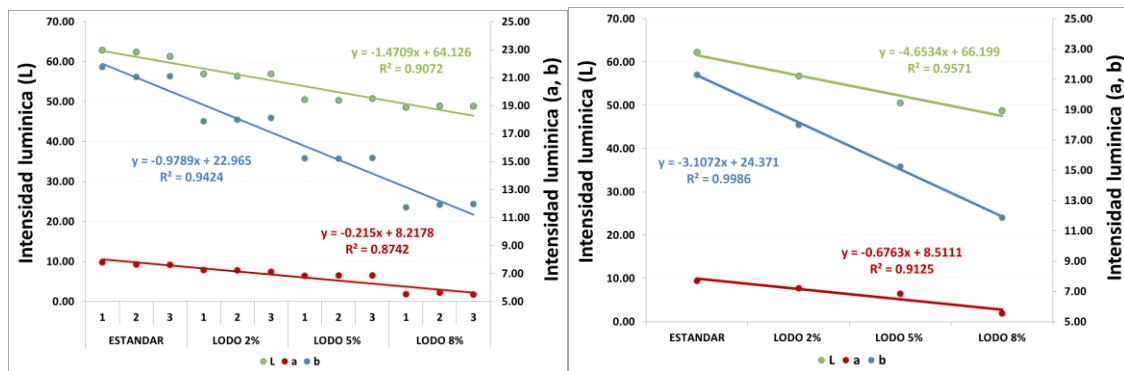


Figura 3.14 Comportamiento coordenadas colorimétricas probetas extruidas

El análisis de la diferencia en las coordenadas colorimétricas con respecto al estándar (ΔE) para las muestras extruidas (Tabla 3.6), muestra de acuerdo con la coordenada L^* pérdida de luminosidad (muestras más oscuras), tendencia a disminuir la tonalidad roja (coordenada a^*) y disminución del tono amarillo, esta última se evidencia por el decrecimiento en la coordenada b^* . Nuevamente, la magnitud de ΔE indica que a cualquiera de los niveles de lodo adicionado afecta fuertemente el color del producto terminado. Ver imagen 3.6.

El análisis de varianza para el comportamiento de las coordenadas colorimétricas L^* , a^* y b^* según los ciclos de sinterización se presentan en las tablas 12, 13 y 14 del anexo A. Se observa que, el ciclo de sinterización y la adición de lodo en la arcilla, estadísticamente presentan diferencias significativas en el color de las muestras; debido a que los valores de P son menores al nivel de significancia $\alpha=0.05$ y los valores del estadístico F son mayores a los valores de la F críticos.

Tabla 3.6. Diferencias coordenadas colorimétricas con respecto al estándar

MUESTRA	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE
LODO 2%	-5.466	-0.490	-3.313	20.545
LODO 5%	-11.697	-0.843	-6.069	87.177
LODO 8%	-13.434	-2.137	-9.439	137.071

Al comparar los resultados de ΔE reportados en las tablas 3.4, 3.5, 3.6, las imágenes 3.4 y 3.6; se puede apreciar que los efectos de la adición del lodo sobre el color de las muestras son más marcados en las probetas que no están esmaltadas, como las obtenidas en el proceso de extrusión. La variación en el color está asociada a la formación de fases cristalinas como, por ejemplo: las espinelas de ferrita de cobre y ferrita de níquel (ver sección 3.1.5). Estos pigmentos se caracterizan por que su color va desde el marrón [15] hasta el negro [16].

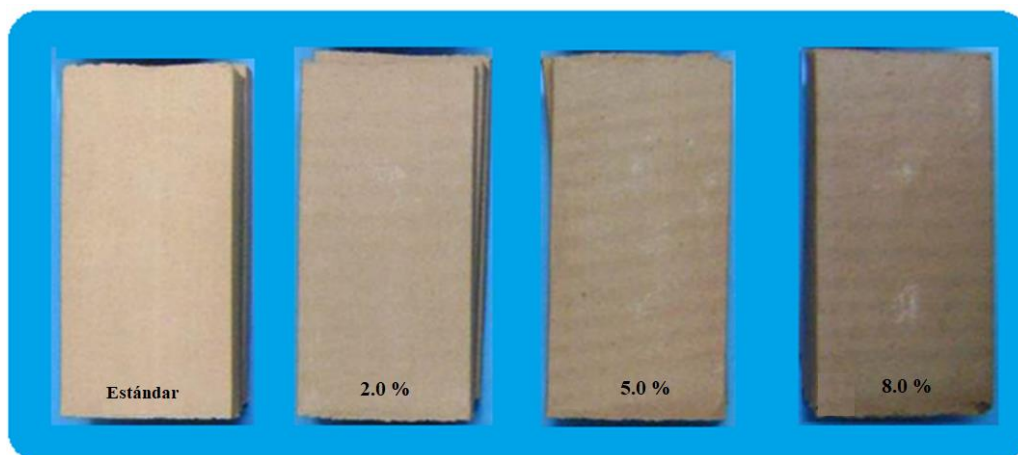


Imagen 3.6. Probetas extruidas sin esmaltar

Como se menciona en el apartado relativo a la adsorción de agua, la norma ISO 13006 Baldosas cerámicas - Definiciones, clasificación, características y marcado [9]. Clasifica las baldosas teniendo en cuenta el proceso de formación y la absorción de agua. (Véase la tabla 1 de la norma 13006). Según esta tabla, las muestras prensadas en seco, independientemente de la concentración de lodos añadidos, pueden clasificarse en el grupo BIIb; debido a que su absorción de agua está entre el 6% y el 10%, la resistencia a la flexión debe ser de al menos 18N/mm^2 .

En cuanto a las muestras obtenidas por extrusión, las que tienen un 2% de lodos añadidos pueden clasificarse en el grupo AIIa, porque su absorción de agua está entre el 3% y el 6%, y la resistencia a la flexión debe alcanzar un valor mínimo de 20N/mm^2 . Las muestras con un 5% y un 8% de lodo añadido, pueden clasificarse en el grupo AIIb1, porque su absorción de agua está entre el 6% y el 10%, y la resistencia a la flexión es de al menos $17,5\text{N/mm}^2$.

Las propiedades finales de un material cerámico fabricado con arcilla dependerán de las materias primas y su combinación, de los procesos de conformación y principalmente de los ciclos de cocción. Estos últimos deben ser adecuados a las formas y espesores de las muestras a sinterizar, como lo establece J. Márquez en la determinación de la influencia de las variables de procesamiento en las formulaciones cerámicas obtenidas a base de arcilla [17]. En cuanto a los resultados de las características técnicas obtenidas en esta investigación, las evidencias sugieren que están fuertemente asociadas a la presencia de CaCO_3 en los lodos. Durante el proceso de cocción, el carbonato se descompone en sus óxidos CaO y CO_2 , donde la liberación de dióxido de carbono conduce a la formación de porosidad y a la expansión dimensional del soporte como se muestra en [18]. Este proceso afecta directamente las pérdidas por calcinación, ya que, al incrementar el porcentaje de lodo, aumenta la concentración de carbonato en la materia prima. La generación de poros, a su vez, influye fuertemente en la absorción de agua del material, de manera que a medida que incrementa el porcentaje de lodo, incrementa el desprendimiento de CO_2 y por tanto los espacios vacíos que pueden ser eventualmente ocupados por el agua durante el proceso de

absorción. Además, esto afecta directamente al comportamiento de la resistencia a la flexión; a medida que aumenta la concentración de lodo, la resistencia a la flexión disminuye, debido a la generación de poros (que son concentradores de esfuerzos) como resultado de la liberación de CO₂.

El cambio observado en el color del material depende de la concentración de lodo adicionado a la arcilla, por su contenido de compuestos de los metales cromóforos Cr, Ni y Cu, los cuales, por efecto de la temperatura y las reacciones químicas del proceso, pueden formar compuestos coloreados como óxidos, silicatos y espinelas de estos mismos metales [19]. El desarrollo de color durante el procesamiento de la arcilla adicionada con lodo es económicamente ventajoso desde el punto de vista industrial, ya que podría reducir el consumo de pigmentos como el MnO₂ utilizado para dar tonos marrones a las baldosas de gres. En el caso de las baldosas esmaltadas, los colores oscuros podrían disminuir la carga de pigmentos en el esmalte, ya que los resultados muestran que el color del bizcocho tiene una tendencia hacia tono más oscuro.

3.1.4 Características microestructurales y composición química

Resultados previamente reportados [20], permitieron establecer que los compuestos metálicos se encuentran en el lodo en forma de hidróxidos amorfos. La única especie cristalina detectada es la calcita. Estos resultados concuerdan con los reportados por otros autores en Portugal [21], quienes realizaron la caracterización fisicoquímica de 39 lodos procedentes de 11 industrias galvánicas diferentes. Encuentran, que los metales Cr y Ni fueron las especies dominantes, en donde, la mayoría de los elementos se encontraban en fase amorfa y que las características químicas del lodo dependen del tipo de proceso del que provienen y del tipo de tratamiento que se realice a las aguas residuales industriales.

En la imagen 3.7 se presentan las microscopías SEM a 2000X, en donde se compara la estructura interna del cuerpo cerámico. En (A) se presenta el estándar, (B) Lodo 2%, (C) Lodo 5% y (D) Lodo 8%, corresponden a las muestras procesadas

por extrusión. Las imágenes (E) estándar, (F) 2% de lodo, (G) 5% de lodo y (H) 8% de lodo, corresponden a las muestras procesadas por prensado en seco. Se puede ver que sin importar el proceso de conformado y/o el ciclo de sinterización en las piezas adicionadas con lodo la estructura interna presenta evidencia de la formación de poros, canales y huecos, que son de mayor tamaño y longitud comparándolas frente a la estructura del estándar. También se puede ver que algunos granos en las probetas con lodo presentan canales a su alrededor evidenciando falta de cohesión entre granos. Así mismo, la estructura en las muestras extruidas es más compacta que las prensadas en seco.

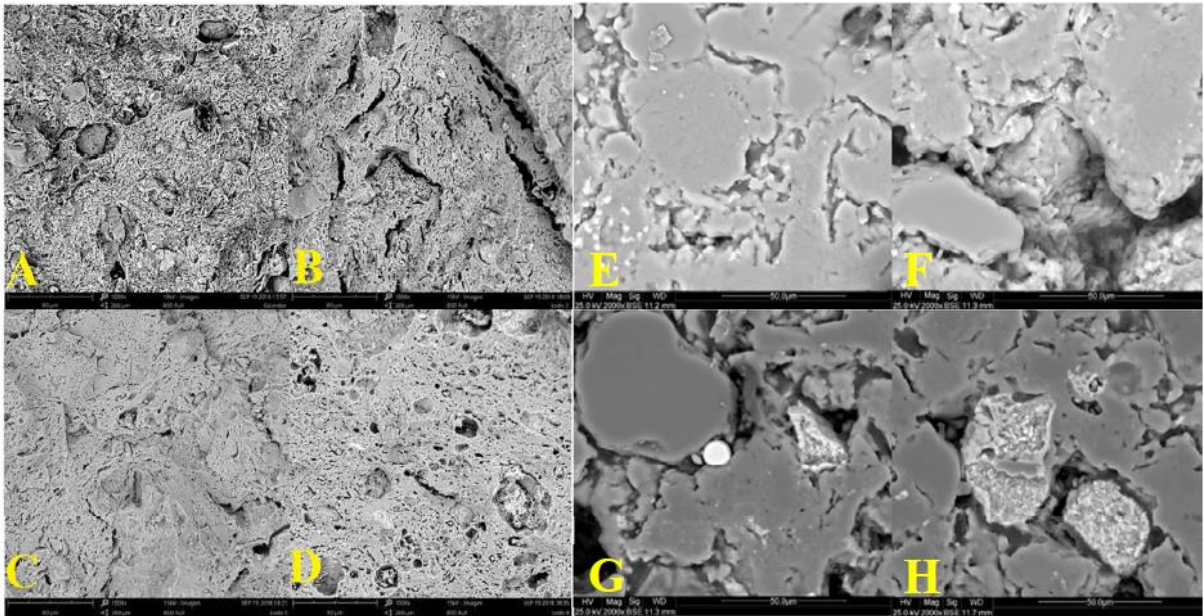


Imagen 3.7. Estructura interna observada en SEM: a, b, c, y d, proceso de extrusión; e, f, g, y h, proceso prensado en seco. 2000X

Estos resultados explican los obtenidos para la caracterización mecánica y técnica de las probetas, en donde las muestras adicionadas con lodo presentan mayor absorción de agua que los patrones y la resistencia mecánica en las probetas con lodo es menor al del estándar correspondiente. Adicionalmente, la resistencia a la

flexión es mayor en las muestras obtenidas mediante el proceso de extrusión, en comparación con las probetas sintetizadas por prensado en seco.

En la imagen 3.8 se presentan las estereoscopias en corte de sección transversal, obtenidas después de fractura para las probetas adicionadas con lodo. En 3.8A, la estructura muestra puntos negros que indican la presencia de aglomerados de lodo (ver círculos negros). De la zona señalada con la flecha roja se tomó una muestra para montaje ceramográfico en donde se aprecian mejor los aglomerados de lodo, al igual que grades cavidades (círculos azules). (Imagen 3.8B).

La composición química determinada a partir de EDX a los aglomerados y en las zonas alrededor de los mismos se presenta en la tabla 3.7 (superior, inferior, derecha e izquierda del aglomerado). Los puntos de medición se resaltan con círculos amarillos en la imagen 3.9. La zona superior se dirige hacia la cara de la probeta que no estuvo en contacto con el carro transportador en el caso de las piezas extruidas, o contra los rodillos en el caso de las piezas prensadas en seco. La flecha roja señala hacia la zona superior.

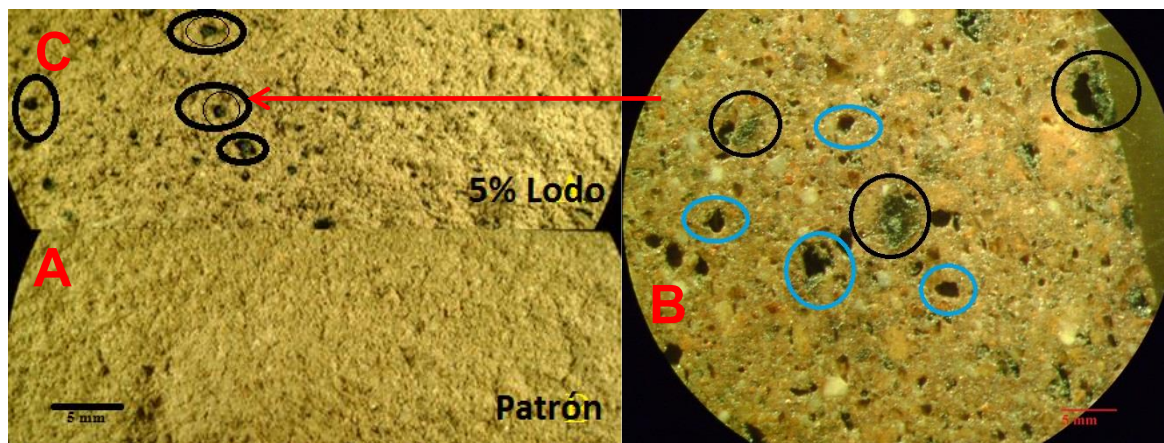


Imagen 3.8. Corte de sección transversal A= estándar, B=adicionada con 5% de lodo y C= ampliación de la zona señalada. Se observa aglomerados de lodo y cavidades en la estructura interna del cerámico. (B) 10X, (A y C) 50X

Tabla 3.7. Composición química por EDX de los aglomerados y sus alrededores

PUENTO MEDICION	PROBETA EXTRUSIÓN								PROBETA PENSADO EN SECO							
	ELEMENTO (wt. %)								ELEMENTO (wt. %)							
	O	Cr	Ni	Cu	Ca	Si	Al	C	O	Cr	Ni	Cu	Ca	Si	Al	C
Aglomerado	45.75	18.71	6.10	1.21	13.47	3.50	1.19	2.61	46.31	9.56	3.13	1.13	24.03	1.34	0.52	1.65
Superior Imagen	19.80	28.22	17.06	8.10	5.28	5.86	2.59		40.26	6.41	3.48	1.13	4.65	19.88	8.64	2.07
	49.69	2.34	1.25	0.60	6.43	20.61	10.45	2.84	51.22	4.41	1.27	0.36	3.21	27.28	7.1	
	49.51				1.08	38.61	8.07		49.76	2.24	0.94		1.82	29.17	9.47	
Inferior Imagen	53.28				0.51	30.60	11.10		54.65	0.84			0.97	24.76	11.47	
	51.24	0.69			1.17	26.54	11.50	4.16	53.28	0.44			0.38	26.9	11.9	
	50.46				36.42	10.18			48.93	1.42			1.19	21.32	13.21	3.28
Derecha Imagen	56.65				0.52	20.86	9.52	9.80	49.76	2.24	0.94		1.82	29.17	9.47	
	53.61	1.55	0.56	0.53	2.87	22.77	11.63		51.70	0.95			1.89	21.85	9.74	7.66
	52.40	0.70			1.26	19.57	10.39	11.15	57.44	0.40		0.30	0.96	21.79	10.12	1.46
Izquierda Imagen	57.12	0.30			1.59	31.56	4.21	4.16	56.07	0.55			1.27	26.53	9.31	
	51.82	1.21	0.47	0.36	1.47	24.79	10.73	4.74	55.72				0.80	24.95	11.02	
									53.52	0.31			0.88	24.98	9.91	4.15

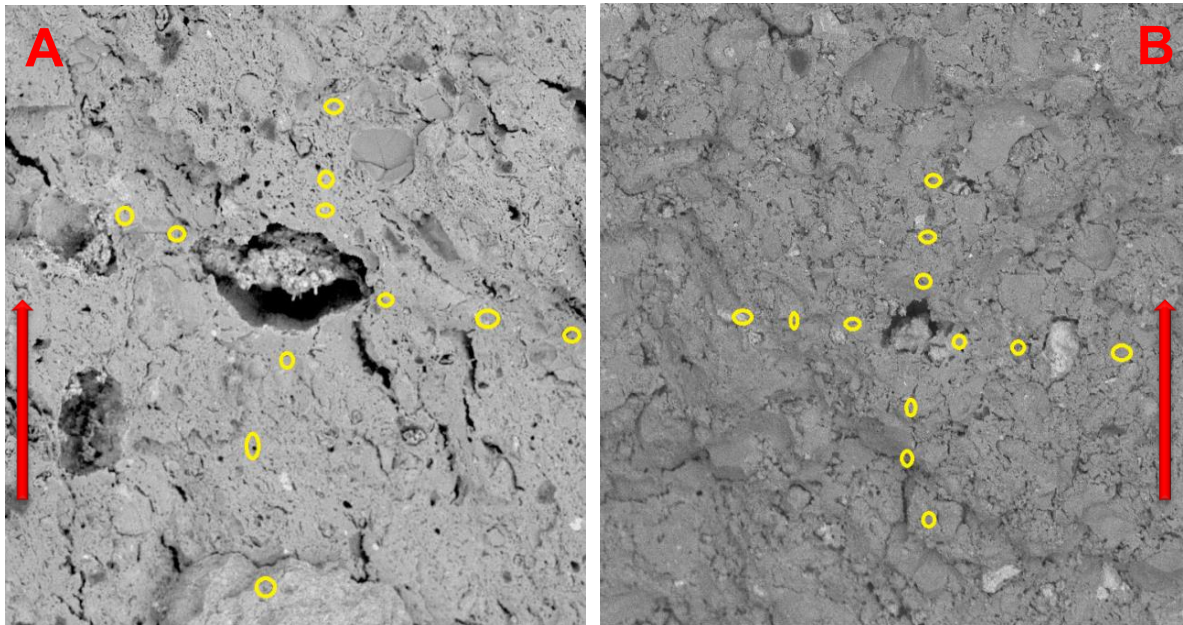


Imagen 3.9. Puntos de medición composición química. (A) Probetas por extrusión, (B) Probetas prensado en seco. 300X

En general, en el mapeo de concentración realizado alrededor de los aglomerados, la composición química es heterogénea. Se observa que la mayor concentración de metales Cr, Cu, Ni y Ca (*aportados por el lodo*), se encuentran hacia la parte superior del aglomerado, en las zonas restantes las concentraciones son bajas o no detectables. Indicando que la difusión de los metales se direccionó hacia la parte superior de las probetas. De un total de 11 o 12 cuantificaciones realizadas, los metales más fácilmente detectables son Cr y Ca. Los dos restantes (Cu y Ni) son menos frecuentes.

Para determinar cómo se distribuyen los metales contenidos en el lodo en la matriz cerámica, a las muestras adicionadas con el 8% de lodo en montaje ceramográfico se les realiza mapeo en la zona de formación del aglomerado (A) y los resultados se presentan en la imagen 3.10 para el método de extrusión y 3.11, para el de prensado en seco.

Se encuentra que sin importar el proceso de conformado y sinterización al que se sometieron las piezas cerámicas, los elementos Cr y Ni se encuentran distribuidos mayoritariamente en los aglomerados que se evidenciaron en el corte de sección transversal después de fractura, el elemento Cu se distribuye uniformemente en todo el volumen. Para los cerámicos obtenidos por extrusión (imagen 3.10) la distribución de cromo se concentra mayoritariamente en el área donde se localiza la partícula. El mismo comportamiento se observa para el Ca, C y Ni. Para el cobre, se observa que éste se distribuye uniformemente por todo el volumen del cerámico.

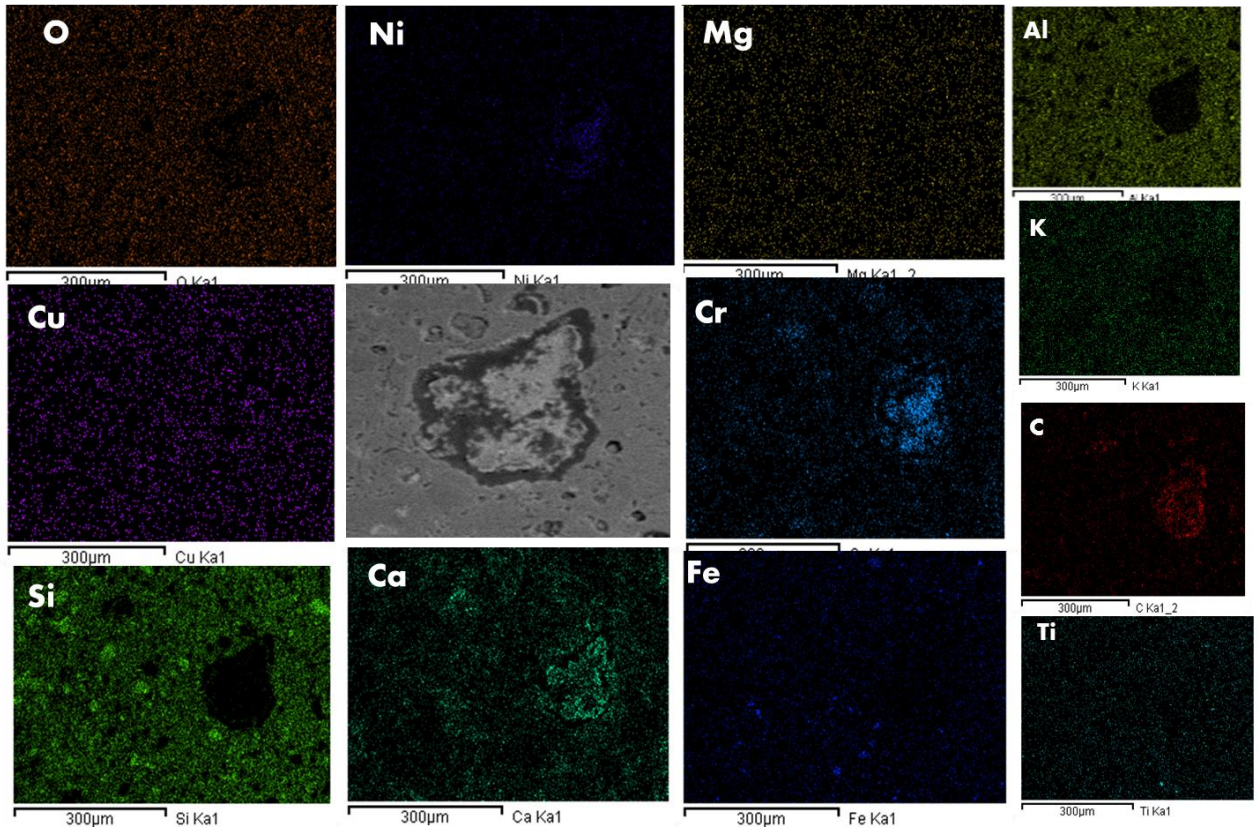


Imagen 3.10. Mapeo muestras obtenidas por extrusión 8%, 200X.

Para los cerámicos obtenidos por prensado en seco (imagen 3.11) la distribución de cromo se concentra mayoritariamente en el área donde se localiza la partícula. El mismo comportamiento se observa para el Ca y C. Para el cobre y el níquel, se observa que éste se distribuye uniformemente por toda la superficie. Estos resultados ponen en evidencia que la matriz cerámica funciona como una capsula que evita la migración de los elementos contaminantes al medio ambiente.

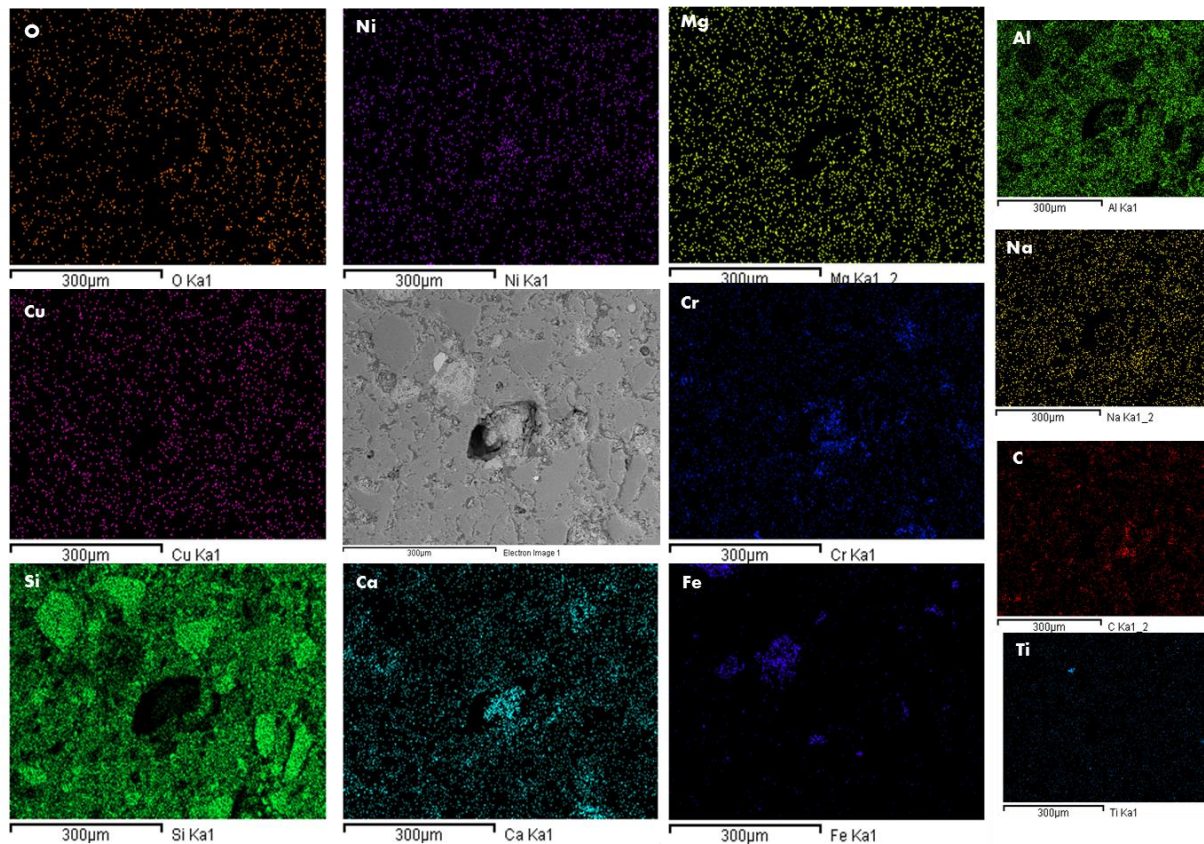


Imagen 3.11. Mapeo muestras obtenidas por prensado en seco 8%, 200X.

Para evaluar, si se presenta migración de los metales Ni, Cr y Cu a la superficie del cerámico, las piezas se analizaron por espectroscopia de fotoelectrones de rayos x (XPS), Mediante esta técnica, es posible determinar los elementos químicos a 5nm de profundidad. En las muestras con adición del 2 y 5% de lodo, no se detectaron los metales Ni, Cr y Cu a la superficie. Se presentan los resultados obtenidos para las muestras con la mayor concentración de lodo 8%, en donde se determinó presencia de cromo y cobre. En la figura 3.15 se presenta el espectro general obtenido por duplicado para la muestra adicionada con 8% de lodo sintetizada por el método de extrusión y para la obtenida por prensado en seco. A partir de la energía de ligadura se identifican los elementos O, C, Si, Ca, Fe y Al que hacen parte de la composición química del material arcilloso. Los elementos Cr, Cu y Ni provenientes del lodo no son detectables.

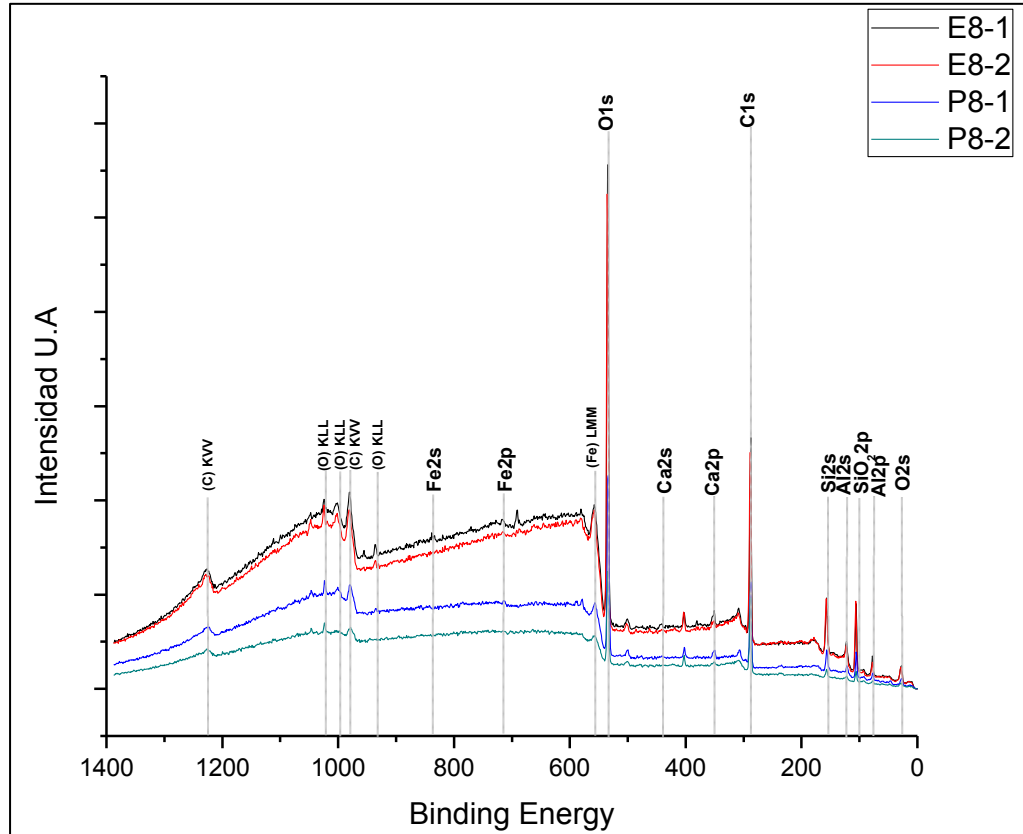


Figura 3.15 Espectro General XPS para piezas cerámicas adicionadas con 8% de iodo. E= extrusión, P= prensado en seco.

Después de dos limpiezas mediante sputtering a 2 keV con iones Ar^+ durante 5 minutos, los espectros de alta resolución muestran presencia de Cr^{3+} en las muestras obtenidas por prensado en seco (cobre y níquel no detectables), como se aprecia en la Fig. 3.16-a y Cu^{2+} en las muestras extruidas (níquel y cromo no detectables), Fig. 3.17. Para las muestras obtenidas por prensado en seco, las energías de ligadura para $\text{Cr}2p_{3/2}$ a 580 eV y $\text{Cr}2p_{1/2}$ a 589 eV, con una separación de 9.2 eV han sido identificadas para Cr^{3+} en Cr_2O_3 .

En la Fig. 3.16-a, las energías de ligadura para $\text{Cu}2p_{3/2}$ a 932 y $\text{Cu}2p_{1/2}$ a 952 eV con una separación de 19.9 eV, han sido reportadas para Cu^{2+} [22, 23]. De acuerdo con las condiciones de reacción y las fases identificadas por difracción de rayos x, estarían asociadas a CuO y/o CuSiO_3 . Para $\text{O}1s$, las energías de ligadura son deconvolucionadas en dos componentes, la primera a 530 eV asociada a los óxidos de cromo, calcio y sílice y la segunda a 531.4 eV asociada a silicatos. La presencia

de CaO producto de la descomposición del carbonato de calcio del lodo, se confirma a partir de las energías de ligadura a 346.6 eV para $\text{Ca}2p_{3/2}$ eV y $\text{Ca}2p_{1/2}$ a 350 eV Fig. 3.16-c) [24]. Por último, las energías de ligadura para $\text{Si}2p_{3/2}$ a 102.3 eV y $\text{Si} 2p_{1/2}$ a 103.2 eV, indican la presencia de silicatos, ver Fig. 3.16-d) [23, 25]. Estos resultados se correlacionan con los obtenidos a partir de difracción de rayos x, en donde además de los aluminosilicatos provenientes de la arcilla, se identificó silicato de cobre (II).

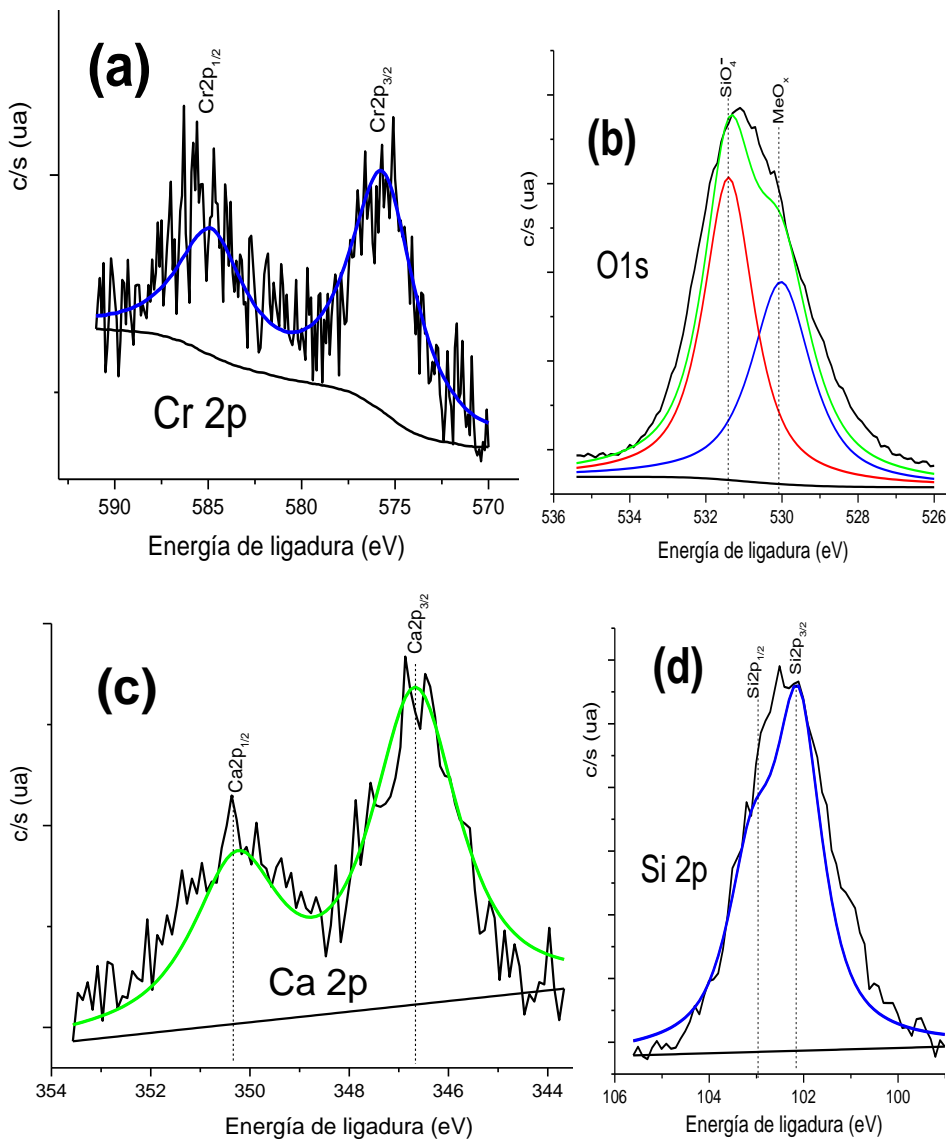


Figura 3.16 Espectros XPS de alta resolución para piezas cerámicas obtenidas por prensado en seco y adicionadas con 8% de lodo

Resultados similares para calcio, oxígeno y silicio se obtienen para las muestras extruídas y se presentan en la Fig. 3.17 b-d, con la diferencia que éstas no muestran evidencia de cromo, pero si está presente Cu^{2+} en la superficie Fig. 3.17-a.

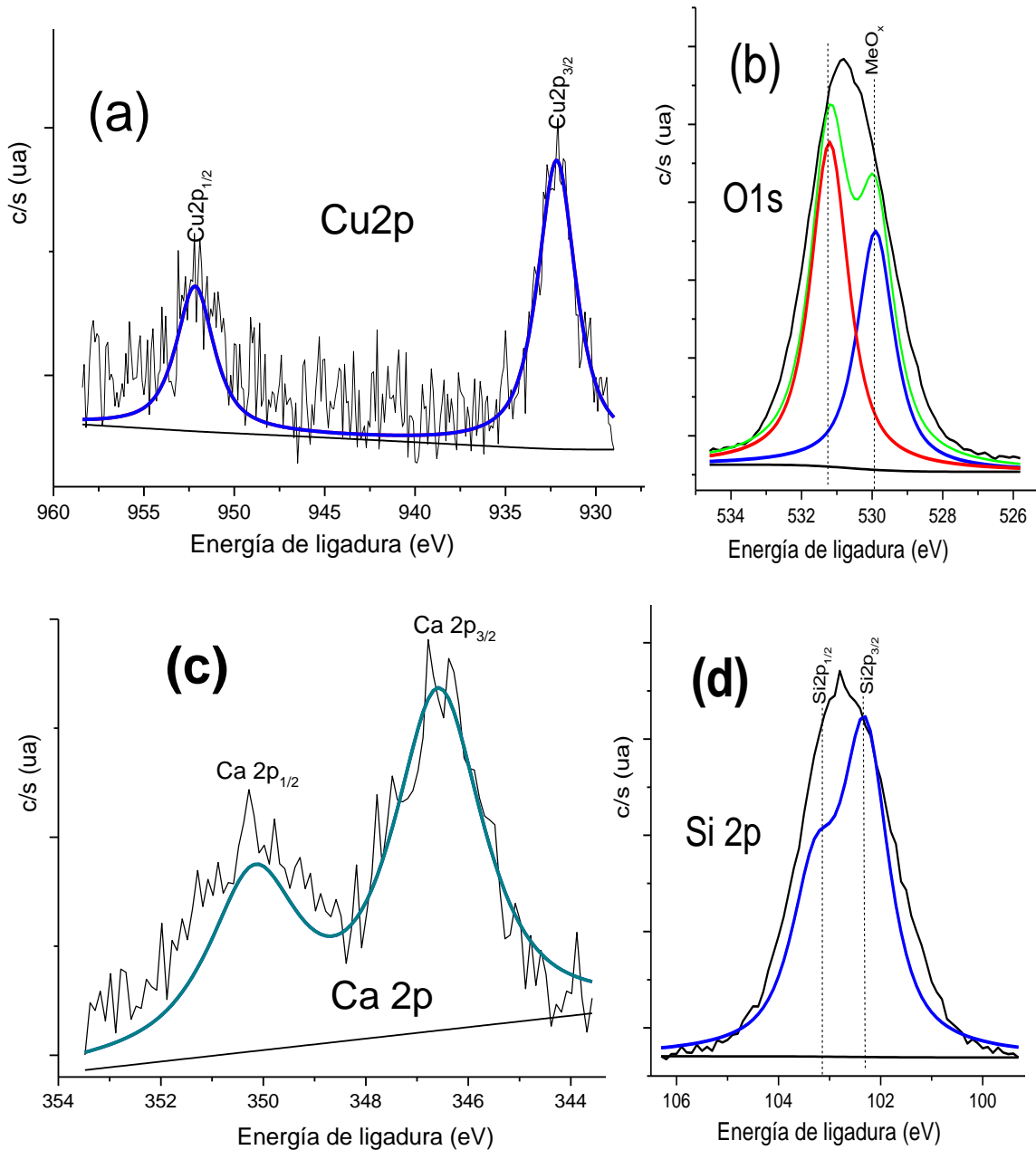


Figura 3.17 Espectros XPS de alta resolución para piezas cerámicas obtenidas por extrusión y adicionadas con 8% de lodo

3.1.5 Estructura cristalina

Las Figuras 3.18 (a y b) muestran los difractogramas normalizados para la arcilla sin adición de lodo (estándar) y para las muestras obtenidas a nivel industrial por prensado en seco y sinterización en ciclo rápido. Para cada una de ellas se dividió el difractograma en dos rangos para facilitar su interpretación.

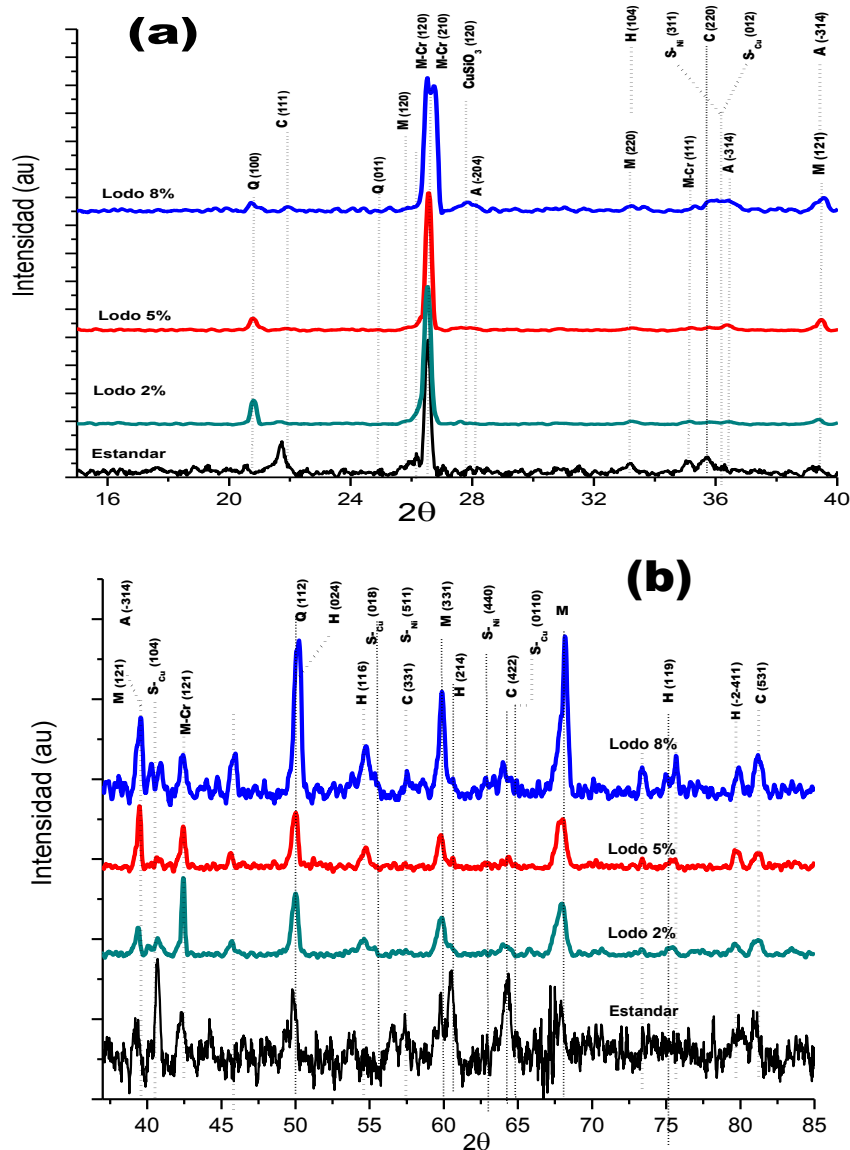


Figura 3.18 DRX de piezas cerámicas obtenidas por prensado en seco, sinterizado en horno de rodillos. (A) anortita, (C) cristobalita, (I) hematita ((M) mullita (M-Cr) mullita (dopada con Cr) (Q) cuarzo, (SCu) espinela de cobre y (SNi) espinela de níquel.

En el estándar (arcilla sin lodo añadido), se identificaron cuatro fases cristalinas: cuarzo, cristobalita, hematita y mullita. En las muestras adicionadas con lodo, se identificaron nueve fases cristalográficas diferentes, que fueron indexadas según las tablas JCPDS relacionadas con la metodología y que se resumen en la tabla 3.8: anortita (A) ($\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2$), cristobalita (C) (SiO_2 -c), cuarzo (Q) (SiO_2 -H), hematita (H) (Fe_2O_3 -R), mullita (M) ($\text{Al}_4 \cdot 8\text{O}_9,6\text{Si}_{1,2}\text{-O}$), mullita dopada con Cr (M-Cr) (silicato de aluminio y cromo ($\text{Al}_{3,93}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_{9,79}\text{Si}_{1,57} - \text{O}$), espinela de ferrita de cobre (SCu) ($\text{Cu}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ -R), espinela de ferrita de níquel (SNi) ($\text{NiO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ -C) y silicato de cobre $\text{Cu}(\text{SiO}_3\text{-O})$. Wang, G. et al y Liu, L et al, han informado de fases similares en la sinterización de ladrillos en un rango de temperatura de 700-1100 °C [17, 18].

Tabla 3.8. Resumen fases cristalinas indexadas e identificadas

Fase Cristalina	JCPDS 2004	Fase Cristalina	JCPDS 2004
Mullita (M)	01-079-1276	Anortita (A)	00-002-0523
Cuarzo (Q)	01-089-8936	Mullita dopada con Cr (M-Cr)	01-070-3372
Cristobalita (C)	00-001-0424	Espinela de ferrita de cobre (SCu)	00-004-0758
Hematita (H)	00-001-1053	Espinela de ferrita de níquel (SNi)	00-044-1485
		Silicato de cobre	01-070-3326

La anortita es una variedad de plagioclasa que se forma en ambientes alcalinos con alta concentración de calcio. Durante el proceso de sinterización de la arcilla adicionada con lodo, una vez se superan los 700 °C el CaCO_3 se descompone en CaO . Con el incremento de temperatura a 900 °C y en presencia de mullita, se favorece la formación de (A). La anórtica está ausente en el estándar y en la muestra con 2% de lodo, en donde la concentración de CaCO_3 adicionado en el lodo a la mezcla es insuficiente para la formación de (A). Esto explica el

comportamiento de contracción experimentado por las probetas, presentado en la figura 3.5. El crecimiento de (A) se evidencia a $2\theta = 27.9$ para el plano con índices de Miller (-204), para la mezcla adicionada con 5 y 8% de lodo (Fig.3.18-a). En esta misma zona a $2\theta = 26.2$, el plano con índices de Miller (210) muestra la presencia de mullita dopada con cromo con estructura cristalina ortorrómbica; esta fase está presente para las tres concentraciones de lodo aquí estudiadas e incrementa su intensidad con su concentración de lodo adicionado. Un comportamiento similar se observa para la cristobalita y la mullita, la primera en $2\theta = 21.4, 35.4$ y 63.7 y la segunda en $2\theta = 26.2, 35.1$ y 75.2 . La incorporación de cobre se evidencia por la presencia de silicato de cobre (CuSiO_3), con estructura cristalina ortorrómbica a $2\theta = 28.0$ para el plano con índices de Miller (120). Adicionalmente, se encontraron evidencias de espinelas de cobre y níquel en $2\theta = 35.7$ para las dos espinelas (l = 100) y 40.4 y 55.0 para la espinela de cobre; estos planos son de mayor intensidad para las muestras adicionadas con un 8% de lodo.

Las Figuras 3.19 (a y b) se presentan los difractogramas correspondientes al estándar y a las diferentes concentraciones obtenidas por extrusión, sinterizadas en ciclo lento. Se identificaron las mismas fases que se muestran en la Figura 3.18. Sin embargo, el ancho hacia el centro del pico y su relación de intensidad para las muestras normalizadas en la zona $2\theta = 25.0 - 27.0$ para la mullita de cromo, alrededor de $2\theta = 50.0$ para el cuarzo y la hematita y $2\theta = 67.0$ para la mullita, muestra que las muestras obtenidas por extrusión son más cristalinas en comparación con las obtenidas por el método de prensado en seco. Este comportamiento puede explicarse por los procesos de difusión en estado sólido en las muestras extruidas durante el tiempo de permanencia en el horno de 4h a 1150°C , lo que favorece el desarrollo de cristales de mayor diámetro, mientras que las de prensado en seco sólo permanecen a esta temperatura durante 4 min [26 - 28].

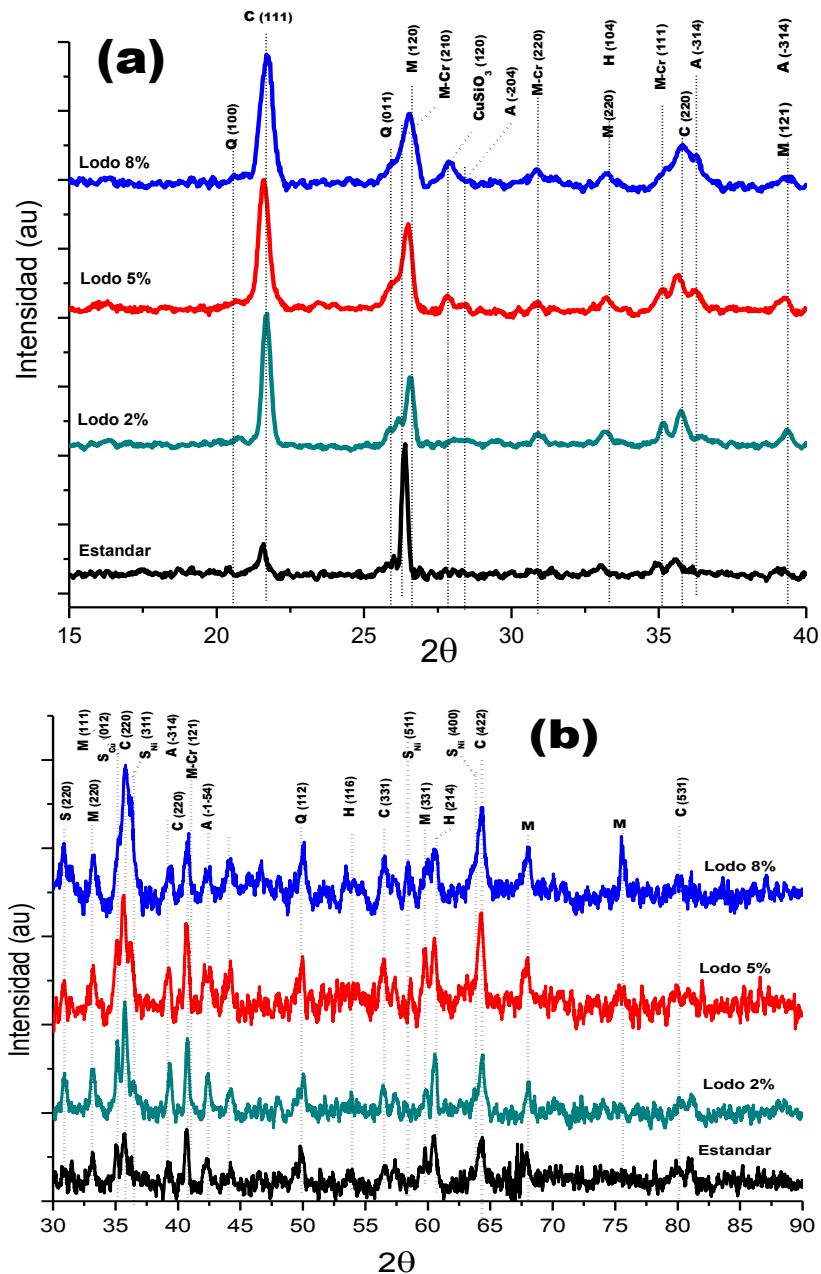


Figura 3.19 DRX para piezas cerámicas obtenidas por extrusión, sinterizado horno túnel. (A) anortita, (C) cristobalita, (H) hematita ((M) mullita (M-Cr) mullita (dopada con Cr) (Q) cuarzo, (SCu) espinela de cobre y (SNi) espinela de níquel

3.1.6 Características ambientales

La técnica de TCLP o Toxicity Characteristic Leaching Procedure, determina la movilidad de los contaminantes presentes en una muestra y el grado de toxicidad

que permite clasificar el material como “peligroso”. El lixiviante se determina basándose en la capacidad de neutralización ácida de la muestra.

En la figura 3.20 se muestra el comportamiento de la extracción de los metales Cu, Ni y Cr por la prueba de TCLP realizado a las muestras obtenidas por prensado en seco. Cada análisis se realizó por triplicado. En los extractos obtenidos para el estándar, la concentración de Ni^{2+} , Cu^{2+} y Cr^{6+} , no es detectable. Para las mezclas adicionadas con lodo, la concentración promedio para cada metal se presenta en la tabla 9 y el resultado obtenido para el triplicado a cada concentración en la Fig. 3.20A. El metal lixiviado en mayor concentración es el Cr, seguido por el Cu y Ni, como se observa a partir de la pendiente obtenida para las líneas de tendencia de la Fig. 3.20B. En la misma figura, las curvas de tendencia obtenidas para la concentración de metales extraídos en función del porcentaje de lodo adicionado, muestra que la lixiviación de Ni^{2+} , Cu^{2+} y Cr^{6+} , es función directa de la concentración de lodo adicionado.

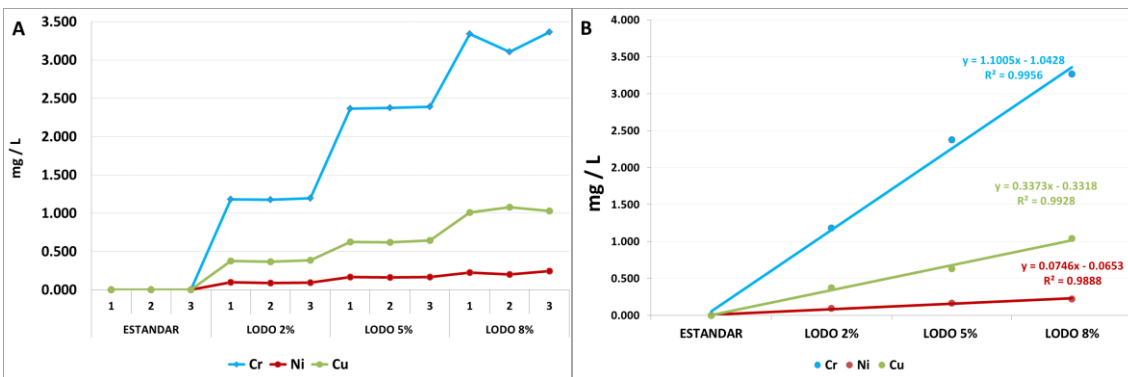


Figura 3.20 Extracción metales prueba TCLP muestras prensado en seco

Para las muestras obtenidas por extrusión, los resultados son similares a los obtenidos por prensado en seco. En la figura 3.21A y B se muestra el comportamiento de la extracción de los iones metálicos Ni^{2+} , Cu^{2+} y Cr^{6+} para la prueba de TCLP. Se puede observar que a mayor porcentaje de lodo mayor es la cantidad de metales extraídos de las muestras; el metal de mayor extracción es el Cr, seguido por el Cu, finalizando con el Ni. Comparando la concentración de metales lixiviados, el método de extrusión es más eficiente en la retención de

metales, por ejemplo: el Cr^{6+} lixivia un 34% menos para las muestras adicionadas con el 2% de lodo, 36% menos para las del 5% y un 50% menos para las del 8%. Similar comportamiento se da con Ni^{2+} y Cu^{2+} .

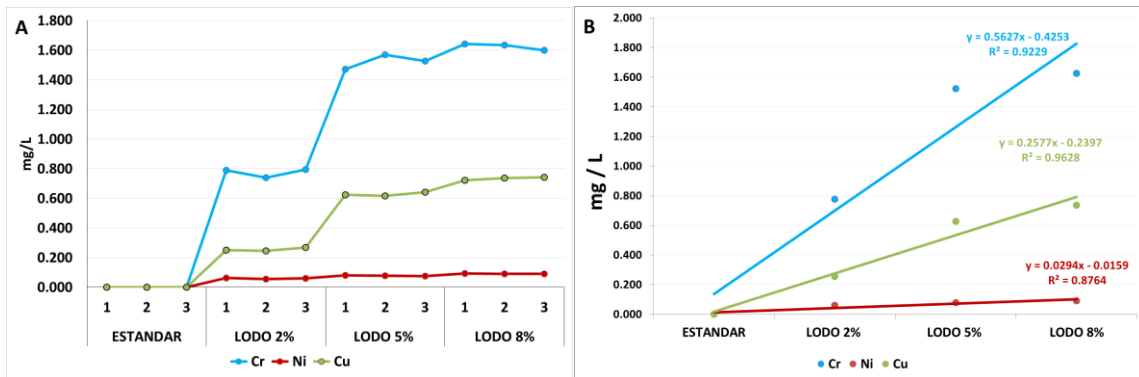


Figura 3.21 Extractos metales prueba TCLP muestras extrusión

Tabla 3.9 Metales lixiviados en probetas obtenidas por prensado en seco y extrusión

Lodo adicionado	Cr (mg/L)		Cu (mg/L)		Ni (mg/L)	
	Prensado	Extrusión	Prensado	Extrusión	Prensado	Extrusión
2%	1.185	0.7760	0.3760	0.2550	9.400×10^{-2}	6.000×10^{-2}
5%	2.379	1.523	0.6300	0.6270	0.1660	7.700×10^{-2}
8%	3.270	1.626	1.0400	0.7340	0.2440	9.200×10^{-2}

En la tabla 3.9 se presentan un resumen de los resultados promedio de la extracción de los metales para las 3 repeticiones realizadas para cada concentración de lodo en los ensayos de TCLP. Se observa que sin importar el proceso de conformado o el ciclo de cocción, a mayor porcentaje de lodo, la concentración de metales Cr, Ni y Cu extraídos por el fluido es mayor; el metal con mayor lixiviación es el cromo, seguido por el cobre y níquel.

En cuanto a la lixiviación de los iones metálicos Cr^{6+} , Cu^{2+} y Ni^{2+} según los ciclos de sinterización, el análisis de varianza indica que tanto los ciclos de sinterización como la adición de lodo a la arcilla, estadísticamente presentan diferencias significativas en la lixiviación de estos elementos de las muestras; debido a que el

valor P es menor al nivel de significancia $\alpha=0.05$ y los valores del estadístico F son mayores a los valores de F crítico. Ver tablas 15, 16 y 17 anexo A.

Estos resultados son comparables con los reportados a nivel de laboratorio por diferentes autores [6, 7, 20]. Por otra parte, se observa que las muestras conformadas por extrusión y sinterizadas en ciclo largo, presentan una extracción de metales inferior en el fluido en comparación con los resultados obtenidos para las probetas sinterizadas por prensado en seco y cocidas a ciclo corto. En todos los casos los valores de extracción están dentro del máximo permitido de Cr 5 mg/L [29]. Estos resultados, estarían relacionados con la presencia de fase vítrea formada en las probetas sometidas al ciclo largo de sinterización [20], lo que facilitaría el macro y microencapsulado del lodo en la matriz cerámica durante la solidificación. Además, las reacciones químicas en estado sólido inherentes al proceso de cocción facilitan la pérdida de agua por parte de los metales contenidos en el lodo en forma de hidróxidos, transformarse en óxidos, silicatos menos solubles o en nuevas fases cristalinas como las espinelas, tal como se evidencia a partir de los resultados de DRX [30]. Estos procesos garantizan la inmovilización de los metales pesados, evitando que lleguen al medio ambiente. Singh I.B. et al [31], encuentran que la temperatura de cocción es un factor relevante en la inmovilización de los metales contenidos en los residuos sólidos y que a temperaturas superiores a 950°C la lixiviación de estos se hace despreciable.

3.2 Pigmentos inorgánicos

3.2.1 Características ambientales

Para evaluar el impacto en el ambiente que podrían generar los pigmentos sintetizados a partir de lodos provenientes de la industria galvánica, se determinó la concentración de los iones metálicos (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{6+}) en las aguas de lavado, a partir de la técnica de absorción atómica de llama (FAAS).

En la figura 3.22 se presentan los resultados obtenidos para la extracción de los iones metálicos para los pigmentos obtenidos por el método de Sol-Gel. En el eje de las ordenadas se representa la concentración de los metales en (mg/L), en el eje de las abscisas las tres temperaturas de calcinación empleadas: 600, 700 y 800°C. Para cada temperatura se emplearon tres relaciones de concentración extracto de lodo / silicato: 1:1, 1:2, 2:1. En todos los casos la concentración se determinó por duplicado. La línea azul representa el comportamiento del ión Cr^{6+} , la línea roja representa el comportamiento de Cu^{2+} y la línea negra el comportamiento de Ni^{2+} . Esta misma nomenclatura se conserva para la figura 3.23.

Con respecto a Cr^{6+} , se observa que a medida que incrementa la temperatura de calcinación decrece la concentración de cromo extraído en las aguas de lavado. Las condiciones de síntesis menos eficientes en cuanto a retención de cromo corresponden a la relación 1:1 a 600°C, en donde se extrae la mayor concentración de este metal, con un valor promedio de 657 ppm. Las condiciones de síntesis más eficientes se presentan para la relación 2:1 a 800°C con un valor promedio de 5.28 ppm de Cr^{6+} . Cu^{2+} y Ni^{2+} decrecen en concentración en el líquido de extracción para las relaciones lodo: sílice 1:1 y 1:2 sinterizados a 600°C y 700°C, en donde la concentración de lodo permanece constante (Fig. 3.22 B y C). Sin embargo, al doblar la concentración del extracto de lodo con respecto a la solución de silicato (relación 2:1) la concentración de Cu^{2+} y Ni^{2+} en el líquido de extracción no presenta un cambio representativo entre 700 y 800°C (Fig. 3.22 D). La estructura cristalina desarrollada durante la sinterización que se presentará más adelante (Fig. 3.26), muestra formación de silicatos de los tres metales entre 700 y 800°C, mientras que a 600°C únicamente están presentes dos fases: sílice y silicato de cobre, ello explicaría la menor eficiencia en la retención de metales para los pigmentos sinterizados a esta temperatura. Adicionalmente, se observa que a 800°C la concentración Cu^{2+} y Ni^{2+} extraídos, es superior a la de Cr^{6+} .

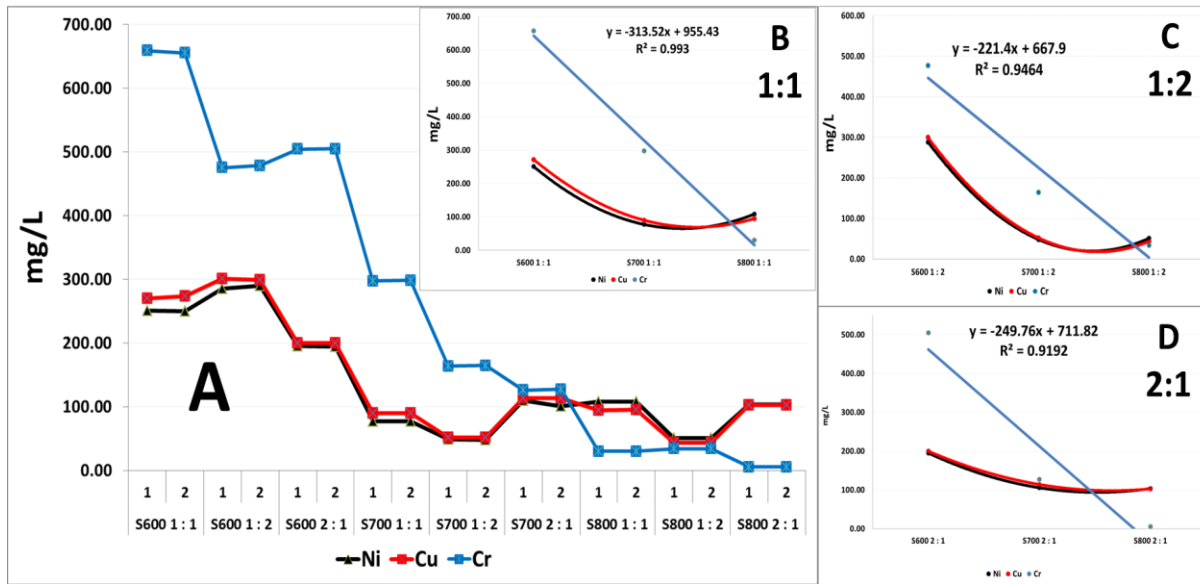


Figura 3.18 Contenido de metales en las aguas de lavado de los pigmentos obtenidos por el método Sol-Gel

El análisis de varianza para los iones metálicos Cr^{6+} , Cu^{2+} y Ni^{2+} extraídos en las aguas de lavado de los pigmentos obtenidos por el método Sol-Gel, según la temperatura de calcinación y las dosificaciones se presentan en las tablas 18, 19 y 20 del anexo A. Muestra que tanto las temperaturas de calcinación como las dosificaciones, estadísticamente presentan diferencias significativas en la extracción de estos elementos en las aguas de lavado de los pigmentos; debido a que los valores de valor P son menores al nivel de significancia $\alpha=0.05$; además, los valores del estadístico F son mayores a los valores de la F críticos.

En la figura 3.23A presenta los resultados para la extracción de iones metálicos extraídos en las aguas de lavado de los pigmentos obtenidos por el método tradicional. En este gráfico se puede ver que Cu^{2+} y Ni^{2+} no fueron detectables en las aguas de lavado, límite de detección del equipo 0.02 mg/L. Para Cr^{6+} , la concentración de este disminuye con el incremento de la temperatura de calcinación. La mayor concentración se extrae de la dosificación 1:2 calcinada a 900°C con un valor promedio de 812.18 mg/L de Cr^{6+} Figura 3.23C. La menor

concentración se extrae de la dosificación 1:3 calcinada a 1100°C con un valor promedio de 26.82 mg/L, figuras 3.23D.

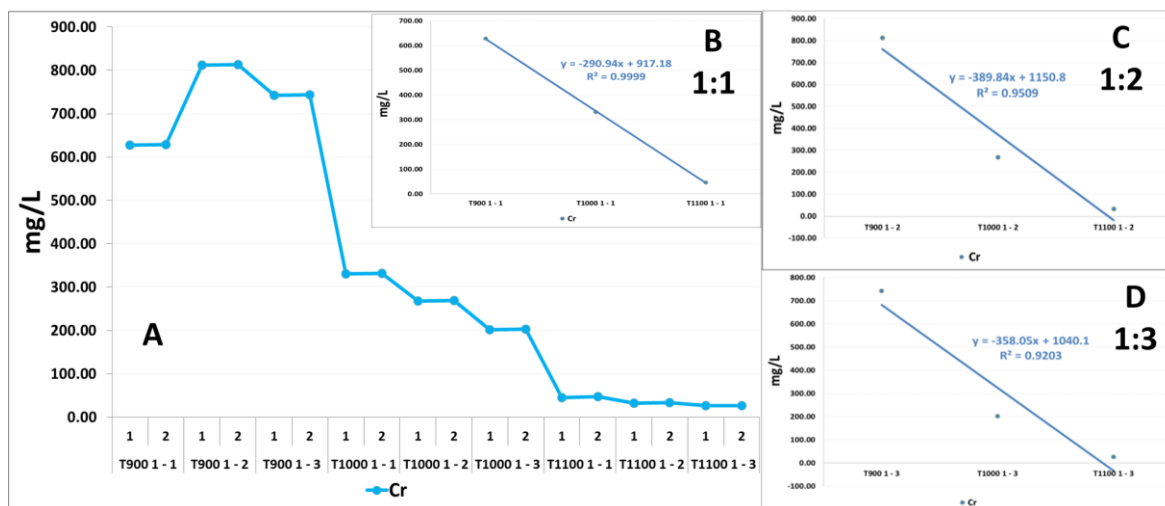


Figura 3.193 Contenido de metales en las aguas de lavado de los pigmentos obtenidos por el método tradicional

El análisis de varianza se realiza para el ion Cr^{6+} ya que los otros dos iones no fueron detectados en las aguas de lavado de los pigmentos obtenidos por el método tradicional, ver Tabla 21 anexo A. Se encuentra que las temperaturas de calcinación y la concentración de lodo, estadísticamente presentan diferencias significativas en la extracción de este elemento en las aguas de lavado de los pigmentos. La magnitud del valor P es inferior al nivel de significancia $\alpha=0.05$ y el valor del estadístico F es superior a los valores de la F críticos.

Para las tres relaciones de lodo sílice empleadas, la capacidad de retención de los metales es función directa del incremento de temperatura entre (900-1100°C)

Los resultados mostrados en las figuras 3.22 y 3.23 muestran que ninguno de los dos métodos retiene la totalidad de los metales contenidos en el lodo. Para las concentraciones y temperaturas aquí ensayadas, la concentración de los metales en el agua de lavado supera los límites permitidos por la legislación, que en el caso del Cr es 5 mg/L. Pocos son los estudios donde se reporte que se haya realizado la valoración ambiental de los pigmentos obtenidos, un ejemplo se encuentra en

(Zhongfu Li et al 2015 y Andreola F. et al 2008) [32, 33]; Quienes encuentran que entre más alta sean la temperatura a la cual se obtienen los pigmentos, menor es la concentración de metales lixiviados al medio. Se sabe que a temperaturas superiores a 1300°C la concentración de cromo lixiviado es despreciable [33].

3.2.2 Color de los pigmentos en polvo

La Evaluación del cambio de color en los pigmentos como medida de control de calidad se realizan tanto en el material en polvo como su en la frita a partir de las coordenadas colorimétricas, de la misma forma que se evaluaron las características estéticas para las probetas en 3.1.3. La magnitud de las coordenadas se realizó en un colorímetro marca Konica Minolta C400.

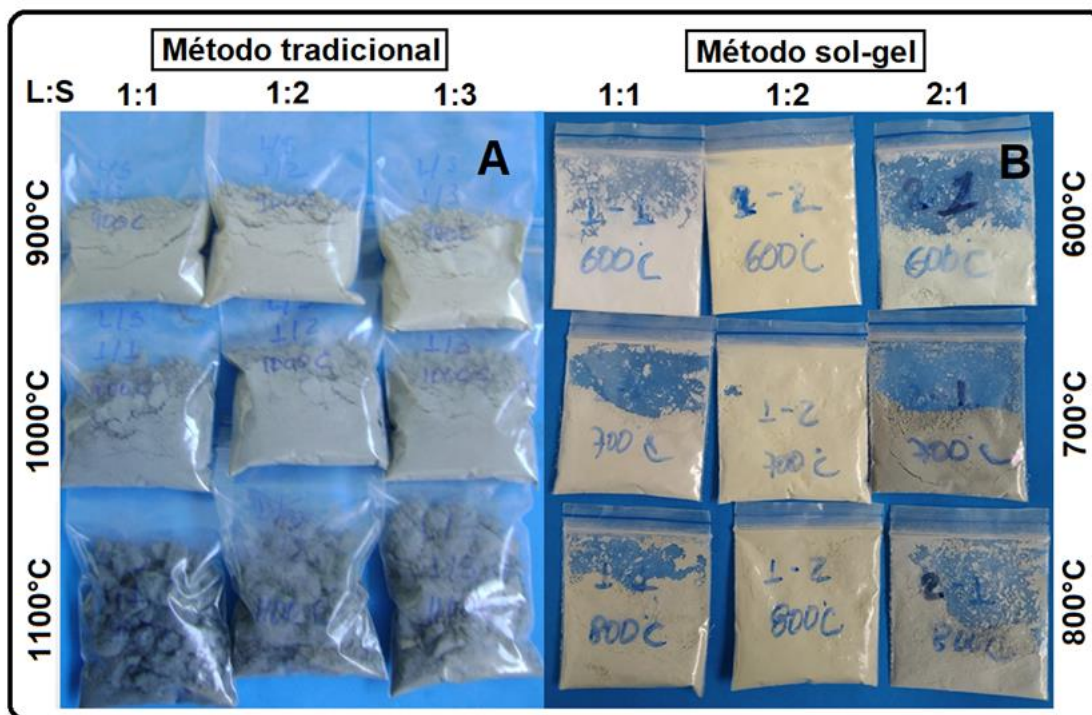


Imagen 3.12 Pigmentos obtenidos por los métodos: tradicional (A), Sol-Gel (B)

En la imagen 3.12A se presentan los pigmentos obtenidos por el método tradicional, en la parte superior se ven los calcinados a 900°C, en el centro los calcinados a 1000°C y en la parte inferior los calcinados a 1100°C. De izquierda a

derecha están las mezclas 1:1, 1:2 y 1:3. En la imagen 3.12B se pueden ver los pigmentos obtenidos por el método Sol-Gel, en la parte superior se ven los calcinados a 600°C, en la central los calcinados a 700°C y en la parte inferior los calcinados a 800°C. De izquierda a derecha están las mezclas 1:1, 1:2 y 2:1.

A continuación, se presentan los resultados de la medición de las coordenadas colorimétricas de los pigmentos en polvo obtenidos por los métodos estudiados.

En la figura 3.24 se muestran los resultados de la medición del color de los pigmentos obtenidos por el método Sol-Gel. En el eje vertical se representa la intensidad del color; en el eje horizontal las concentraciones y temperaturas de calcinación con sus correspondientes duplicados. La línea verde representa el comportamiento de la coordenada b^* (variación del color amarillo (-b) - azul (+b)), la línea roja representa el comportamiento de la coordenada a^* (variación del color entre rojo (+a) - verde (-a)) y la línea azul el comportamiento de la coordenada L^* (luminosidad) en donde una magnitud de 100 corresponde al color blanco y una magnitud de 0 al color negro. Esta misma nomenclatura se conserva para las figuras 3.25, 3.28 y 3.29.

En la figura 3.24B, C y D se ve que a las tres concentraciones estudiadas la coordenada L^* disminuye con el incremento de la temperatura, haciendo que los colores sean oscuros. Este comportamiento coincide con la lixiviación de los iones Ni^{+2} , Cu^{+2} y Cr^{+6} que presentan los pigmentos: a medida que incrementa la temperatura disminuye la concentración de iones liberados. En las temperaturas 700°C y 800°C las mezclas 1:2 presentan valores promedio más alto indicando que estos son los pigmentos más claros figura 3.24F y G. A 600°C este comportamiento difiere, el valor es menor que el de la mezcla 1:1 a la misma temperatura, figura 3.24E. Los anteriores resultados se asocian a las diferencias en concentración de las mezclas, donde las 1:2 son las que llevan menor proporción de solución de extracto de lodo, haciendo que las mezclas sean más diluidas. Para la mezcla a 600°C coincide que es la que permite mayor lixiviación de los iones Ni^{+2} , Cu^{+2} , y la menor de Cr^{+6} , ver sección 3.2.1 figura 3.22A.

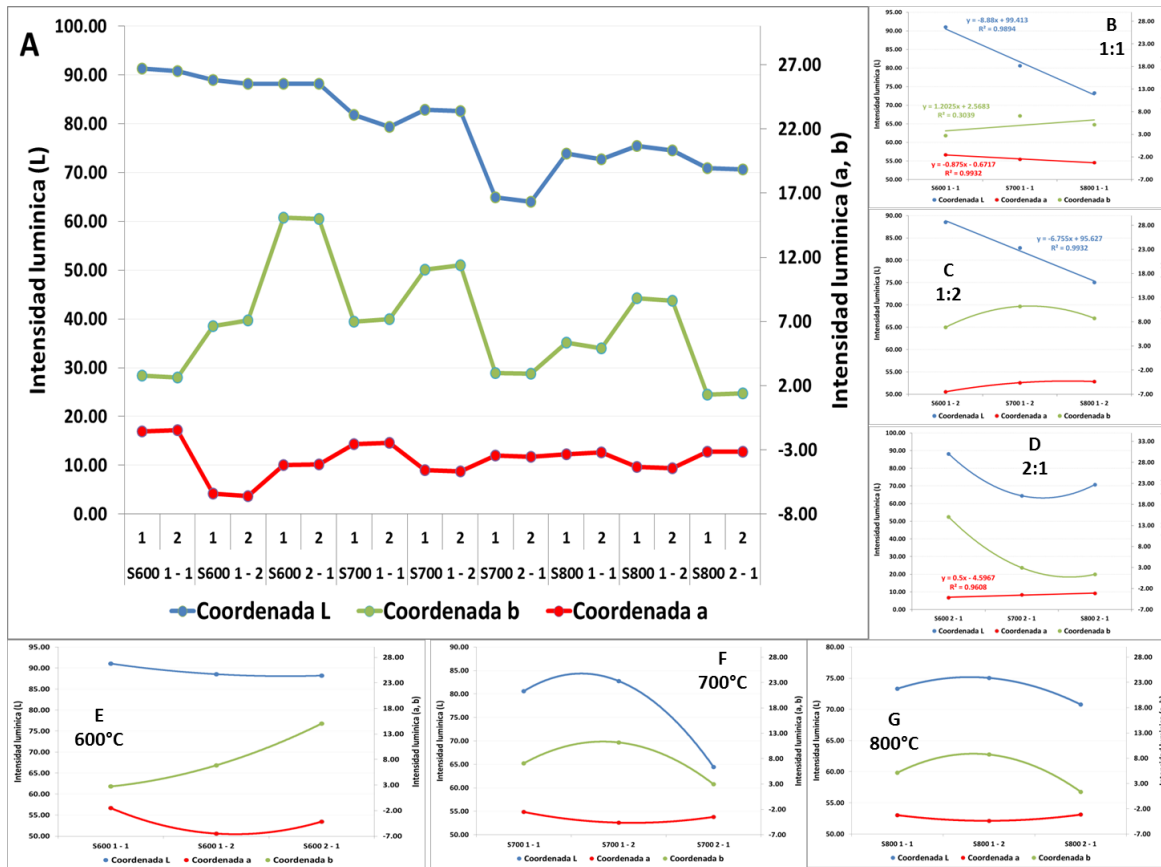


Figura 3.24 Color de los pigmentos obtenidos por el método Sol-Gel (S)

Por otro lado, en la figura 3.24 se ve que los menores valores promedio de luminosidad se presentan en las mezclas 2:1 indicando que estos son los pigmentos más oscuros. Este comportamiento está asociado a las mezclas, en donde las 2:1 llevan mayor concentración de extracto que contiene los metales del lodo, además de ser las que más cantidad de metales retienen, sección 3.2.1 figura 3.22.

En la coordenada b* se puede ver que con el incremento de la temperatura el tono de color azul tiende a disminuir; pasando de un valor promedio 15.04 en la dosificación 2:1 calcinada a 600°C, a un valor promedio 1.36 en la dosificación 2:1 calcinada a 800°C. Los tonos azules más altos los presentan las mezclas 2:1

calcinada a 600°C, 1:2 calcinadas a 700°C y 800°C, figura 3.24E, F y G. Por el contrario, los tonos azules más bajos se presentan en las mezclas 1:1 calcinada a 600°C, 2:1 calcinadas a 700°C y 800°C. Las mezclas 1:2 calcinadas a 700° y 800°C y 2:1 calcinada a 600°C, son las que menos iones Cu^{+2} y Ni^{+2} liberan, mientras que las mezclas 2:1 a 700°C y 800°C, y 1:1 a 600°C, son las que más liberan. ver sección 3.2.1 figura 3.22A.

En la coordenada a^* se puede ver que con el incremento de la temperatura el color tiende a aumentar el tono del color verde; pasando de un valor promedio -1.51 en la dosificación 1:1 calcinada a 600°C, a un valor promedio -3.16 en la dosificación 2:1 calcinada a 800°C, figura 3.24A. En todas las temperaturas las mezclas 1:2 son las que mayor tendencia al tono verde presentan, figura 3.24E, F y G. Por el contrario, las mezclas 1:1 y 2:1 calcinadas a las tres temperaturas muestran un ligero aumento en el valor de esta coordenada indicando una disminución del tono verde. Estas últimas mezclan son las de su temperatura las que liberan mayor cantidad de iones Cr^{+6} .

El análisis de varianza para el comportamiento de las coordenadas colorimétricas L^* , a^* y b^* para los pigmentos obtenidos por el método Sol-Gel se presentan en las tablas 22, 23 y 24 anexo A. Muestra que tanto la temperatura de calcinación como las mezclas líquido/líquido, estadísticamente presentan diferencias significativas en el color de las muestras; debido a que el valor P es inferior al nivel de significancia $\alpha=0.05$; además, los valores del estadístico F son mayores a los valores de la F críticos.

En la figura 3.25 se muestran los resultados de la medición del color de los pigmentos obtenidos por el método tradicional. Se ve que el incremento de la temperatura hace que los valores en la coordenada L^* tienden a disminuir haciendo que los colores se hagan oscuros. Coincide este comportamiento con la lixiviación de los iones Cr^{+6} de los pigmentos obtenidos, que decrecen con el incremento de la temperatura.

Por otro lado, el aumento de la proporción de sílice en la mezcla incrementa el valor de la coordenada L*, haciendo que los colores sean más claros. Este comportamiento se puede asociar a los cambios de las proporciones en las mezclas donde el incremento de la sílice hace una dilución del lodo.

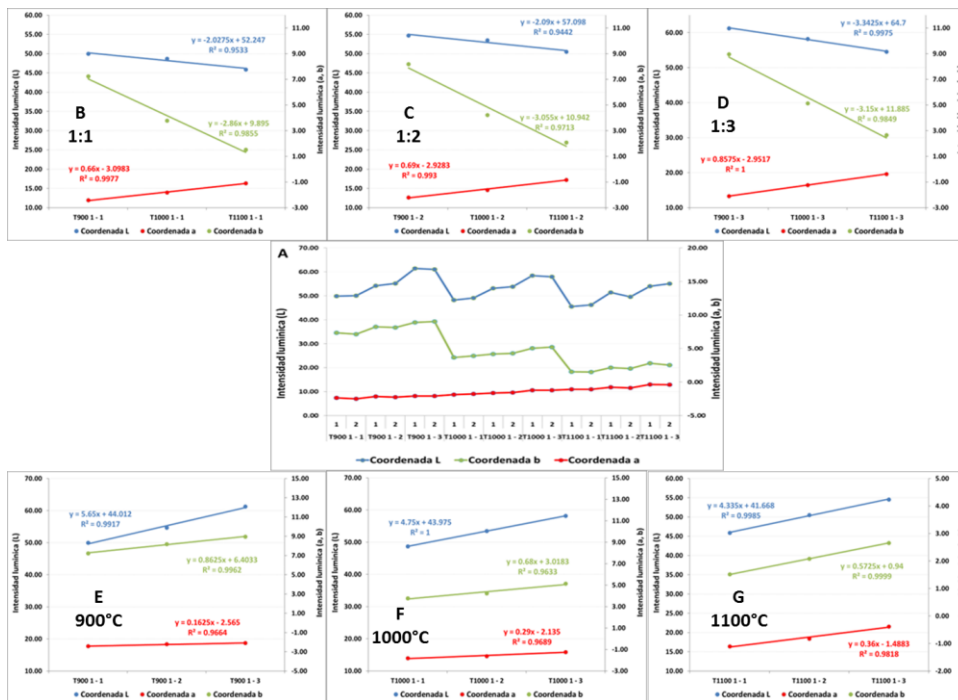


Figura 3.25 Color de los pigmentos obtenidos por el método tradicional (S)

En la coordenada b* se ve que el incremento de la temperatura disminuye el valor de la coordenada indicando la disminución del tono amarillo; pasando de un valor promedio 8.96 en la dosificación 1:3 calcinada a 900°C. A un valor promedio 1.52 en la dosificación 1:1 calcinada a 1100°C. Caso contrario ocurre con los valores de la coordenada a* que incrementan con el aumento de la temperatura, indicando una disminución en la tonalidad de color verde; pasando de un valor promedio -2.42 en la dosificación 1:1 calcinada a 900°C. A un valor promedio -0.38 en la dosificación 1:3 calcinada a 1100°C.

Adicionalmente el gráfico muestra que, con el incremento de sílice en la mezcla, se incrementan los valores de las coordenadas b^* y a^* indicando un aumento en el tono de color amarillo y una disminución en el tono de color verde.

El análisis de varianza para el comportamiento de las coordenadas colorimétricas L^* , a^* y b^* de los pigmentos obtenidos por el método tradicional, muestra que la temperatura de calcinación y la relación en peso empleada para la preparación de las mezclas sólido/sólido, presentan diferencias estadísticamente significativas en el color; debido a que el valor P es inferior al nivel de significancia $\alpha=0.05$ y los valores del estadístico F son mayores a los de F crítico. Ver Tablas 25, 26 y 27 del anexo A.

Los anteriores resultados muestran que para los pigmentos obtenidos por el método Sol-Gel, la extracción de los metales fue inferior y, por tanto, al presentarse mayor retención de estos en la muestra el color de los pigmentos tiende hacia tonos azules y verdes. En el caso de las muestras obtenidas por el método tradicional, a menores concentraciones de Ni^{+2} , Cu^{+2} y Cr^{+6} extraídos en las aguas de lavado, el color de los pigmentos tiende hacia tonos oscuros, azules y rojos. Se puede afirmar que entre mayor se la cantidad de metales que queden retenidos en la estructura del pigmento, el color de estos tenderá hacia tonos más oscuros, verde y azules; el mismo efecto se obtiene con el incremento de la temperatura. Los anteriores resultados coinciden con los presentados por Carneiro J. et al, quienes encontraron que la temperatura de obtención de los pigmentos influencia fuertemente su color. Existe una tendencia al oscurecimiento cuando aumenta la temperatura de procesamiento [34].

3.2.3 Estructura cristalina

En las figuras 3.26 y 3.27 se presentan los patrones de difracción para los pigmentos obtenidos por los métodos Sol-Gel (figura 3.26) y tradicional (figura 3.27). Las figuras muestran dos patrones de difracción muy diferentes: para las muestras obtenidas por el método Sol-Gel el estándar de difracción se caracteriza

por mostrar una zona de material amorfo; mientras que el estándar de difracción de las muestras obtenidas por el método tradicional no lo presenta, evidenciando una mayor cristalinidad en estas muestras.

Por Sol-Gel, se identificaron ocho fases cristalográficas diferentes, que fueron indexadas según las tablas JCPDS relacionadas en la tabla 3.10: Óxido de silicio (SiO_2), cristobalita (C), silicato de cobre (Cu-S), silicato de níquel (Ni-S), silicato de cromo (Cr-S), óxido de cromo (III) (Cr_2O_3), óxido de cromo (VI) (CrO_3) y sulfato de sodio (Na_2SO_4).

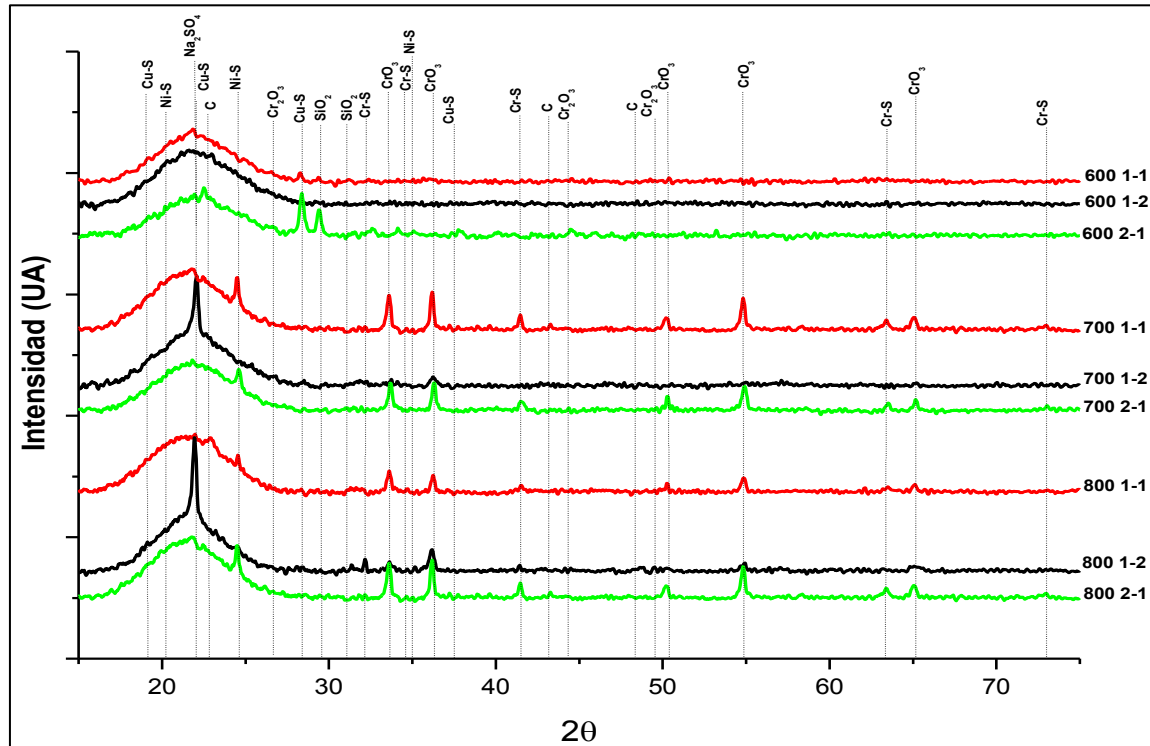


Figura 3.26 DRX de los pigmentos obtenidos por el método Sol-Gel. SiO_2 óxido de silicio, (C) cristobalita, (Cu-S) silicato de cobre, (Ni-S) silicato de níquel, (Cr-S) silicato de cromo, Cr_2O_3 óxido de cromo (III), CrO_3 óxido de cromo (VI) y Na_2SO_4 sulfato de sodio

La presencia del óxido de silicio (SiO_2) con estructura cristalina romboédrica se identifica en la zona $2\theta = 9.633$ para el plano con índices de Miller (101). Para este mineral se puede observar que en la dosificación 2:1 calcinada a 600°C presenta un crecimiento preferencial en dos zonas; una en la zona $2\theta = 14.180$

correspondiente al plano con índices de Miller (012) y la otra en la zona $2\theta = 29.180$ correspondiente al plano con índices de Miller (303).

Tabla 3.10 Fases cristalinas indexadas e identificas en pigmentos Sol-gel

Mineral	Formula química	Símbolo	JCPDS
óxido de silicio	SiO ₂	SiO ₂	01-089-0735
crystalita	SiO ₂	C	01-082-1403
silicato de cobre	CuSiO ₃	(Cu-S)	01-070-3326
silicato de níquel	Ni ₂ SiO ₄	(Ni-S)	01-083-1650
silicato de cromo	Cr ₂ SiO ₄	(Cr-S)	01-089-8744
óxido de cromo (III)	Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	00-038-1479
óxido de cromo (VI)	CrO ₃	CrO ₃	01-072-0528
sulfato de sodio	Na ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	00-033-1285

La presencia del silicato de cobre (Cu-S) con estructura cristalina Ortorrómbica se identifica en la zona $2\theta = 27.979$ para el plano con índices de Miller (120), este mismo plano es de crecimiento preferencial de este mineral para la dosificación 2:1 calcinada a 600°C. Para las concentraciones 1:2 calcinada a 700°C y 1:2 calcinada a 800°C este mineral presenta un crecimiento preferencial del plano con índices de Miller (110) ubicado en la zona $2\theta = 21.663$.

La presencia del silicato de níquel (Ni-S) con estructura cristalina Ortorrómbica se identifica en la zona $2\theta = 36.917$ para el plano con índices de Miller (112), este mismo plano es de crecimiento preferencial de este mineral para la dosificación 1:1, 1:2 y 2:1 calcinadas a 700°C y 800°C. Para las concentraciones 1:1 y 2:1 calcinadas a 700°C y 800°C este mineral presenta un crecimiento preferencial del plano con índices de Miller (111) ubicado en la zona $2\theta = 25.666$.

La presencia de óxido de cromo (VI) (CrO_3) con estructura cristalina romboédrica se identifica en la zona $2\theta = 33.588$ para el plano con índices de Miller (104), este mismo plano es de crecimiento preferencial de este mineral para la dosificación 1:1 y 2:1 calcinas a 700°C y 800°C . Así como también los planos con índices de Miller (024), (116), (214) y (300) correspondiente a las zonas $2\theta = 50.269$, 54.875 , 63.540 y $65.2.17$ respectivamente.

La presencia del silicato de cromo (Cr-S) con estructura cristalina Ortorrómbica se identifica en la zona $2\theta = 33.984$ para el plano con índices de Miller (113). La presencia de cristobalita (C) con estructura cristalina Tetragonal se identifica en la zona $2\theta = 22.068$ para el plano con índices de Miller (101). La presencia del azufre (S) con estructura cristalina Monoclínica se identifica en la zona $2\theta = 8.289$ para el plano con índices de Miller (001). La presencia del sulfato de sodio (Na_2SO_4) con estructura cristalina Hexagonal se identifica en la zona $2\theta = 20.315$ para el plano con índices de Miller (110). La presencia de óxido de cromo (III) (Cr_2O_3) con estructura cristalina Cubica se identifica en la zona $2\theta = 44.551$ para el plano con índices de Miller (210).

En la Figura 3.27 correspondiente al difractograma de los pigmentos obtenidos por el método tradicional. Se identificaron seis fases cristalográficas diferentes a la sílice (línea naranja) que fue el mineral con que se prepararon las concentraciones, fueron indexadas según las tablas JCPDS relacionadas en la tabla 3.11: espinela de calcio/cromo (Ca-Cr), cristobalita (C), óxido de calcio (CaO), óxido de cobre (CuO), óxido de níquel (NiO), óxido de cromo (Cr_2O_3).

La presencia de la espinela de calcio/cromo (Ca-Cr) con estructura cristalina tetragonal se identifica en la zona $2\theta = 24.634$ para el plano con índices de Miller (200). La presencia de cristobalita (C) con estructura cristalina Tetragonal se identifica en la zona $2\theta = 21.929$ para el plano con índices de Miller (101). Óxido de calcio (CaO) con estructura cristalina cúbica se identifica en la zona $2\theta = 37.621$ para el plano con índices de Miller (200). Óxido de cobre (CuO) con estructura cristalina Monoclínica se identifica en la zona $2\theta = 38.727$ para el plano con índices

de Miller (111). Óxido de cromo (Cr_2O_3) con estructura cristalina romboédrica se identifica en la zona $2\theta = 33.854$ para el plano con índices de Miller (104). Óxido de níquel (NiO) con estructura cristalina Cubica se identifica en la zona $2\theta = 43.098$ para el plano con índices de Miller (200).

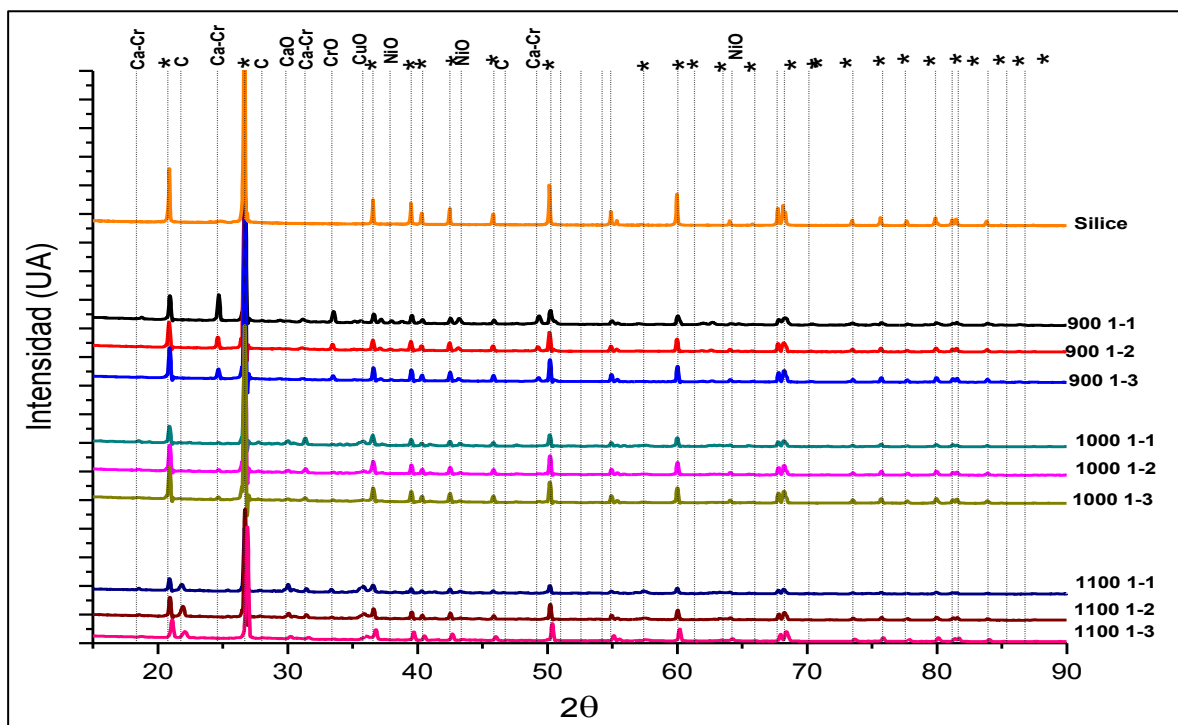


Figura 3.27 DRX de los pigmentos obtenidos por el método tradicional. (Ca-Cr) espinela de calcio/cromo, (C) cristobalita, (CaO) óxido de calcio, (CuO) óxido de cobre, (NiO) óxido de níquel y (CrO) óxido de cromo (III)

Los resultados de los patrones de difracción muestran que el método Sol-Gel conduce a la formación de silicatos de los metales contenidos en el lodo y el método tradicional a la formación de óxidos de estos.

Algunas de las estructuras cristalinas identificadas en las muestras de pigmento obtenidos por el método tradicional han sido reportadas por otros investigadores, por ejemplo: Carneiro J. et al, reporta la presencia de NiO en muestras calcinadas a 1100°C [32]. Zhongtao C. et al y Andreola, F. et al, reportan la presencia de Cr_2O_3 en muestras calcinadas a 1100°C [32, 35]. De las muestras obtenidas por el método Sol-Gel no se hace comparación debido a que la información sobre estudios donde se aplique este mismo método es escasa.

Tabla 3.11 Fases cristalinas indexadas e identificadas en pigmentos tradicional

Mineral	Formula química	Símbolo	JCPDS
Espinela de calcio/cromo	CaCrO ₄	Ca-Cr	01-087-1647
Cristobalita	SiO ₂	C	00-011-0695
Óxido de calcio	CaO	CaO	00-028-0775
Óxido cúprico	CuO	CuO	01-089-5895
Óxido de níquel	NiO	NiO	01-089-7130
Óxido de cromo (III)	Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	01-084-1616

3.2.3 Uso del pigmento en una frita

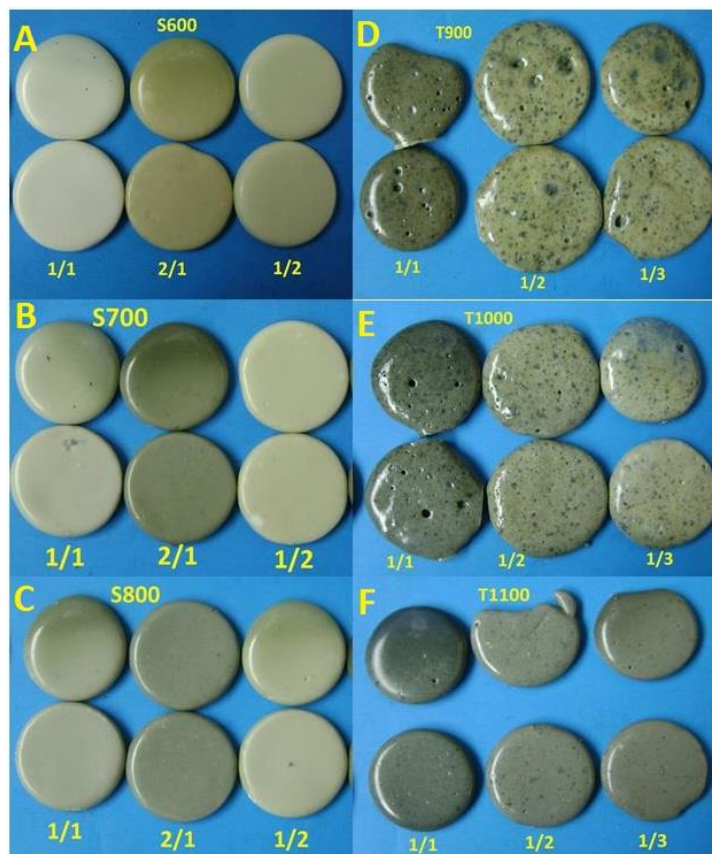


Imagen 3.13 Probetas de frita con los pigmentos. (A, B y C) pigmentos método Sol-Gel. (D, E y F) pigmentos método tradicional

En la imagen 3.13 se pueden ver las probetas de frita donde se hizo uso de los pigmentos sintetizados a partir de lodos galvánicos. Las imágenes A, B y C, corresponden a las probetas donde se probaron los pigmentos sintetizados por el método Sol-Gel. Se puede apreciar que estas probetas aparte de las variaciones en el color, presentan una forma circular sin mayores deformaciones, con algunas incrustaciones en su superficie. Las imágenes D, E y F, corresponden a las probetas donde se probaron los pigmentos obtenidos por el método tradicional. Se puede apreciar que adicional a las variaciones en el color que presentan las probetas, hay deformaciones (marcadas principalmente en las probetas donde se usó los pigmentos obtenidos a 900°C y 1000°C), burbujas, poros y puntos de color oscuro que resaltan en la superficie de la frita.

La imagen 3.14 vista al estereoscopio, corresponde a la estructura interna de las probetas elaboradas por los dos métodos.

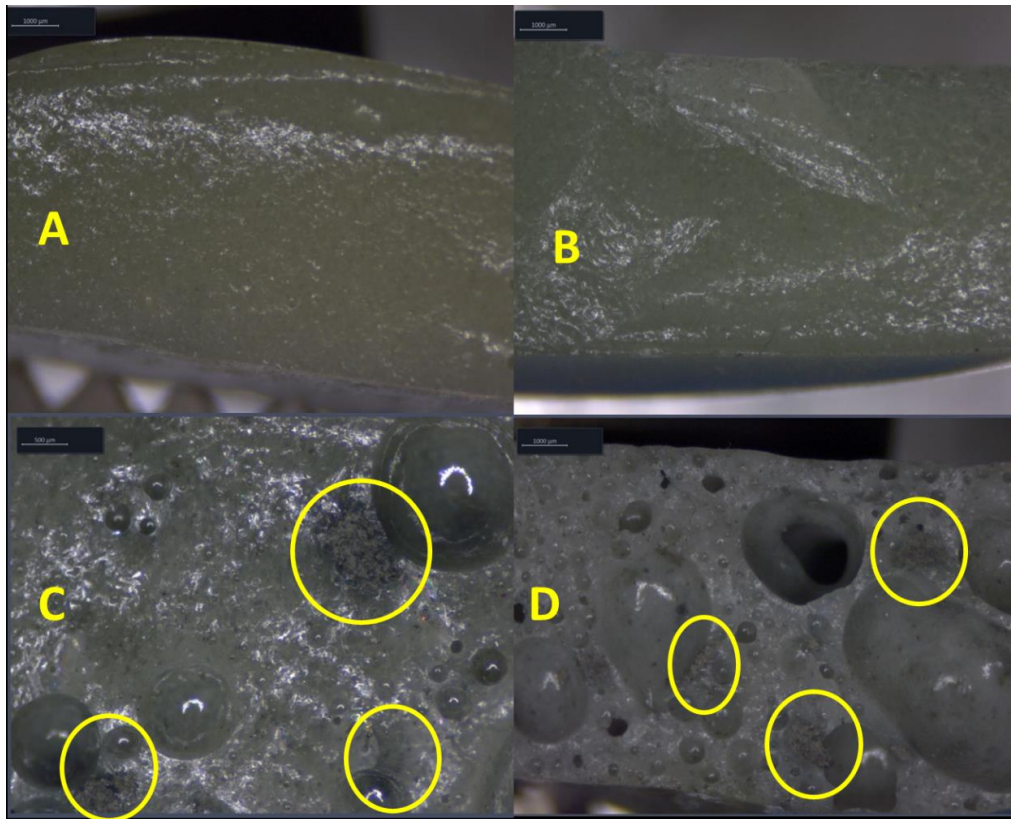


Imagen 3.14 Estructura interna de las probetas. A y B probetas con pigmentos obtenidos por método Sol-Gel (S600 y S800). C y D probetas con pigmentos obtenidos por el método tradicional (T900 y T1000), 20X

En la parte superior de la imagen 3.14 (A y B) para los pigmentos obtenidos por el método Sol-Gel, se observa una estructura interna compacta y lisa, con una distribución de los pigmentos homogénea en todo el volumen de la probeta y sin evidencian aglomerados. En la parte inferior imagen 3.14 C y D, para los pigmentos obtenidos por el método tradicional, la estructura presenta burbujas de diferentes tamaños en toda la probeta, aglomerados de diferente tamaño (ver círculos amarillos) de pigmentos que no se integraron correctamente en la frita. Muchos de estos aglomerados son los puntos negros que se observan en la superficie de las probetas como se describió en el párrafo anterior. Adicionalmente dentro de las burbujas hay evidencia de rastros de pigmentos.

Tabla 3.12. Perdidas por calcinación a 1100°C experimentada por los pigmentos obtenidos por el método tradicional

Pigmento	Perdidas por Calcinación (%)
T900 1:1	5.64
T900 1:2	5.20
T900 1:3	4.89
T1000 1:1	2.96
T1000 1:2	2.72
T1000 1:3	2.55
T1100 1:1	1.11
T1100 1:2	0.91
T1100 1:3	0.82

Estos resultados son evidencia de una incorrecta integración a la frita de los pigmentos obtenidos por el método tradicional y de la generación de gases desde

los pigmentos mientras la frita se encuentra en estado fundido. Los resultados son consistentes con los obtenidos a partir de las perdidas por calcinación a 1100°C, que se presentan en la tabla 3.12.

Los pigmentos calcinados a 900°C presentan perdidas en peso del orden del 5%, los calcinados a 1000°C del 2.5% y los calcinados a 1100°C del 1%. Esta evidencia, muestra que las probetas con pigmentos obtenidos por el método tradicional se ven deformadas y presentan burbujas estalladas en su superficie. (Imagen 3.14).

3.2.4 Color de las probetas pigmentadas

En la figura 3.28 se muestra el comportamiento del color en las probetas de frita donde se hizo uso de los pigmentos obtenidos. El comportamiento es similar al obtenido para el pigmento en polvo de la figura 3.24.

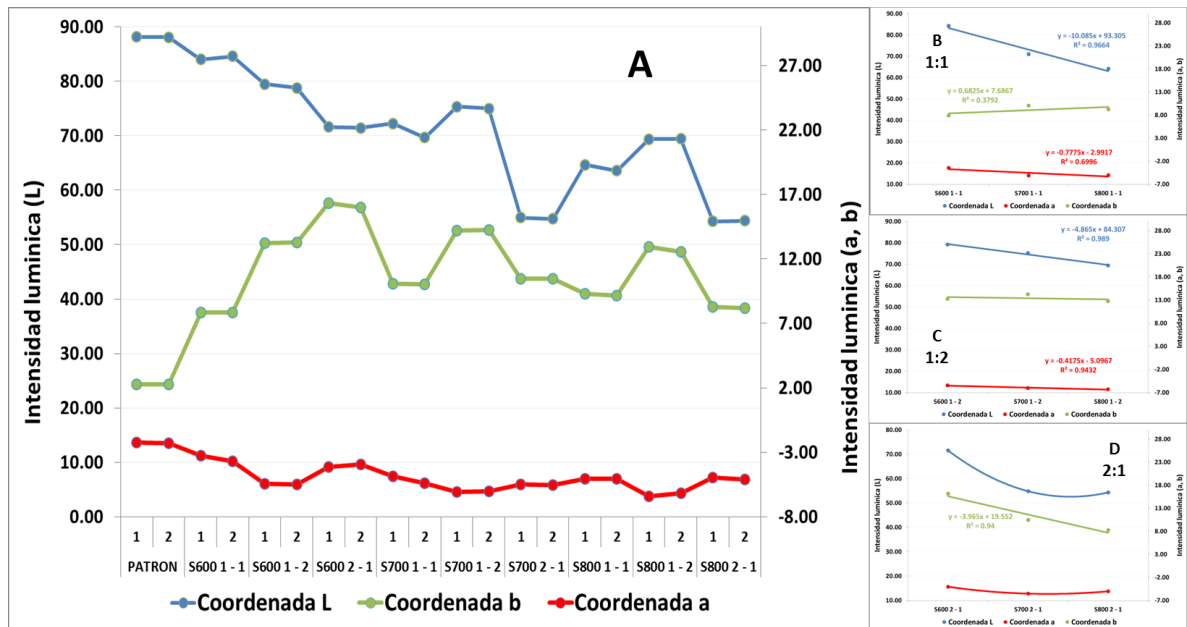


Figura 3.28 Color en probetas con pigmentos obtenidos por el método Sol-Gel

En la tabla 3.13 se presentan los datos del poder de pigmentación evaluados a partir de la diferencia de cada una de las coordenadas colorimétricas con respecto al estándar (ΔE). Para cada temperatura, se presenta el promedio de las dos

medidas realizadas. Los resultados de ΔE muestran que los valores más bajos se obtienen cuando se usan pigmentos sinterizados a 600°C. Los valores más altos se obtienen para los pigmentos obtenidos a 800°C. Entre concentraciones los valores más bajos se obtienen con los pigmentos elaborados con las concentraciones 1:2. Los más altos se obtienen con los pigmentos elaborados con las concentraciones 2:1. Los anteriores resultados sugieren que los pigmentos con mayor poder de coloración se consiguen calcinándolos a mayores temperaturas y con las concentraciones donde la solución extracto de los metales es mayor que la solución de silicato de sodio.

Tabla 3.13. Diferencias de coordenadas colorimétricas frente al estándar, donde se usó pigmentos obtenidos por el método Sol-Gel

Dosificación	COORDENADAS			
	ΔL	Δa	Δb	ΔE
S600 1 - 1	-3.83	-1.22	5.59	23.70
S600 1 - 2	-8.99	-3.20	10.97	105.70
S600 2 - 1	-16.61	-1.78	13.89	235.90
S700 1 - 1	-17.17	-2.88	7.79	181.85
S700 1 - 2	-12.97	-3.80	11.96	162.71
S700 2 - 1	-33.31	-3.28	8.19	593.53
S800 1 - 1	-24.00	-2.78	6.96	316.04
S800 1 - 2	-18.72	-4.04	10.48	238.28
S800 2 - 1	-33.81	-2.77	5.96	592.99

En la figura 3.29 se muestran los resultados obtenidos para el color de las probetas a las que se les aplicó pigmentos obtenidos por el método tradicional. Se observa un comportamiento idéntico al de los pigmentos en polvo de la figura 3.25.

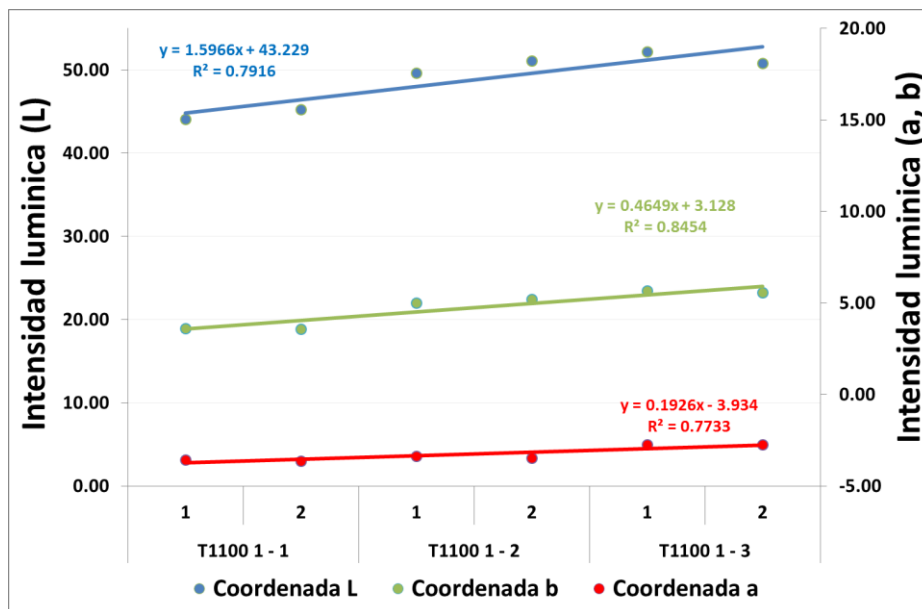


Figura 3.29 Color en probetas con pigmentos obtenidos por el método tradicional

En la tabla 3.14 se presentan los datos del poder de pigmentación que tienen los anteriores pigmentos mediante las diferencias en las coordenadas colorimétricas de los promedios obtenidos en cada una de las pruebas con respecto al estándar donde se usó pigmentos obtenidos por el método tradicional. Los resultados de ΔE muestran que los valores más altos se obtienen con los pigmentos elaborados con las concentraciones 1:1. Los más bajo se obtienen con los pigmentos elaborados con las concentraciones 1:3. Los anteriores resultados proponen que los pigmentos con mayor poder de coloración son aquellos, donde la concentración de sílice es igual a la del lodo en la mezcla.

Tabla 3.14. Diferencias de coordenadas colorimétricas frente al estándar, donde se usó pigmentos obtenidos por el método tradicional

Dosificación	COORDENADAS			ΔE
	ΔL	Δa	Δb	
T1100 1 - 1	-43.50	-1.36	1.30	947.671
T1100 1 - 2	-37.80	-1.17	2.81	718.864
T1100 1 - 3	-36.67	-0.49	3.33	677.826

Los métodos estudiados en esta investigación permiten alcanzar pigmentos inorgánicos de excelente poder de pigmentación en una matriz vidriada, como por ejemplo una fritada; materia prima de uso común en la industria cerámica.

En la presente investigación, se obtuvo piezas cerámicas elaboradas a partir de la mezcla de arcilla roja, con lodo procedente de la PTAR de procesos galvánicos. Las concentraciones de lodo en arcilla empleadas fueron: 2%, 5% y 8% p/p. Las muestras se procesaron bajo condiciones industriales en ciclo rápido de 34 minutos por prensado en seco y sinterizado en horno de rodillos. Y en ciclo lento de 42 horas para las probetas obtenidas por extrusión y sinterizadas en horno túnel.

Por el contenido de materia orgánica y CaCO_3 en el lodo, la adición de este a la arcilla disminuye la densidad y aumenta la plasticidad de los polvos, lo que repercutirá en el proceso de conformado de las piezas en arcilla. Por otra parte, la materia orgánica y el CaCO_3 en el lodo, puede ser importante para la fabricación de cerámica monoporosa; proceso en el cual se usa como materia prima CaCO_3 que al descomponerse a alta temperatura produce CO_2 , generando la porosidad requerida en estos productos.

Los resultados de las características estéticas muestran que la adición del lodo a la arcilla durante el ciclo de cocción modifica su color hacia tonos oscuros, verdes y amarillos. Este cambio en el color puede ser ventajoso para la fabricación de productos cerámicos que requieran de la adición de pigmentos o aditivos como el MnO_2 para oscurecerlos (ejemplo tablón Cúcuta). Lo anterior reduce el consumo de estas materias primas y, por consiguiente, disminuye los costos de producción.

Los resultados de las características ambientales muestran que la adición de lodos galvánicos hasta en un 8% en arcilla para la elaboración de cerámica tradicional, manufactura bajo condiciones industriales, constituye una buena alternativa para el tratamiento de este tipo de lodos. La evidencia sugiere que este comportamiento se puede asociar a:

- La estructura cerámica que actúa como una capsula reteniendo los metales del lodo en su interior.
- La transformación química que experimentan los compuestos presentes en el lodo y la arcilla por las reacciones en estado sólido que se dan durante el proceso de sinterización. Produciéndose especies químicas insolubles en agua, como mullita dopada con Cr, espinela de cobre y espinela de níquel, que puedan migrar fácilmente al medio ambiente.

Una segunda alternativa de aprovechamiento de los lodos procedentes de la PTAR de la industria galvánica es la producción de pigmentos inorgánicos, empleando materias primas que se consumen normalmente en la industria cerámica como: sílice y silicato de sodio. Se obtienen pigmentos inorgánicos por dos métodos de manufactura: Tradicional mezclando sílice con el lodo y calcinando a 900°C, 1000°C y 1100°C. Y por el método de Sol-Gel, mezclando solución de silicato de sodio con extracto ácido de lodo, calcinando a 600°C, 700°C y 800°C. Se obtienen pigmentos de colores con tonos verdes a grises verdosos.

El análisis de las concentraciones de los iones de Cr^{6+} , Cu^{2+} y Ni^{2+} de las aguas de lavado de los pigmentos; sugieren que ninguno de los dos métodos cumple como medida de tratamiento de este tipo de lodos. Los resultados superan los límites permitidos por las normas ambientales vigentes (5 mg Cr/L).

Como resultado de los tratamientos a los que se sometieron las diferentes muestras, se consigue la transformación química en estado sólido de los metales contenidos en el lodo. Los cuales son menos móviles imposibilitando su migración hacia el medio ambiente. Por ejemplo: en el método Sol-Gel se generan silicatos de los metales Cr, Cu y Ni; además de óxidos de cromo (III). Por el método tradicional se obtienen los óxidos de los metales Cr_2O_3 , CuO y NiO .

Usar los pigmentos al 5% en peso en una frita, evidencia que en esta se desarrollan colores que van desde el tono verde hasta tonos grises-verdosos; mostrando la estabilidad en el color de los pigmentos obtenidos. Por el método de Sol-Gel los

pigmentos obtenidos no presentan defectos por deformaciones, mientras que, para los pigmentos obtenidos por el método tradicional, las probetas presentan deformaciones. Si la temperatura de calcinación incrementa a 900°C o 1000°C, la producción de gases provenientes de la descomposición térmica también aumenta y por tanto las deformaciones de la pieza sinterizada, degenerando en burbujas dentro de la frita fundida.

Bibliografía

- [1] G-B. Cai; S-F. Chen; L. Liu; J. Jiang; H-B. Yao; A-W. Xu; S-H. Yu. 1,3-Diamino-2-hydroxypropane-N,N,N',N'-tetraacetic acid stabilized amorphous calcium carbonate: Nucleation, transformation and crystal growth. CrystEngComm 2010, 12, 234–241.
- [2] J. J. Castañeda Bocanegra. 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. Trabajo de grado de Maestría. 2015.
- [3] J.L. Amorós, A. Blasco, J.E. Enrique, F. Negre. Características de polvos cerámicos para prensado Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., 26 (1987) 31-37.
- [4] M. P. Moreno Quintero, Y. A. Pabón Acevedo, L. Cely Illera, J. Cely Niño, Influence of wet milling on the structural and mechanical behavior of ceramic products formed by extruding clay at Zulia (North de Santander, Colombia), Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 58, No 5, (2019) 190-198, doi.org/10.1016/j.bsecv.2019.01.001.
- [5] I. Demir. Effect of organic residues addition on the technological properties of clay bricks, Waste Management, Volume 28, Issue 3, 2008, Pages 622-627, ISSN 0956-053X, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.03.019>.
- [6] H. Alves de Oliveira & C. Pereira dos Santos. Limestone Clays for Ceramic Industry. Clay Science and Technology. 2021. doi: 10.5772/intechopen.92506.
- [7] SACMI. Tecnología cerámica aplicada / SACMI; Asociación Española de Técnicos Cerámicos ; traducción del italiano por Arnold van Gelder. – Castellón de la Plana: Faenza Editrice Ibérica, 2004. 2 v.: il. ; 24 cm. ISBN 84-87683-29-0 (v.2).

[8] E. S. Karlovic, B. D. Dalmacija, Z. S. Tamas, M. D. Prica, and J. G. Ranogajec, Preliminary evaluation of galvanic sludge immobilization in clay-based matrix as an environmentally safe process., *J. Environ. Sci. Health. A. Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.*, 43, No. 5 (2008) 528–37, doi.org/10.1080/10934520701796531

[9] ISO13006. Standard, “Ceramic tiles - Definitions, classification, characteristics and marketing,” *Int. Stand.*, vol. 1998, no. 1, 1998.

[10] V. Mymrin, K. Alekseev, A. Nagalli, R.E. Catai, R.L. Izzo, J.L. Rose, H.A. Ponte & C.A. Romano. Red ceramics enhancement by hazardous laundry water cleaning sludge. *Journal of Cleaner Production*, 120, 157-163. 2016. DOI:10.1016/J.JCLEPRO.2015.12.075

[11] C. Martínez-García, D. Eliche-Quesada, L. Pérez-Villarejo, F.J. Iglesias-Godino, F.A. Corpas-Iglesias, sludge valorization from wastewater treatment plant to its application on the ceramic industry, *Journal of Environmental Management*, Volume 95, Supplement, 2012, Pages S343-S348, ISSN 0301-4797, https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.06.016.

[12] V. Mymrin, A.C. Ribeiro, A. Kirill, E. Zelinskaya, N. Tolmacheva, R. Catai, Environment friendly ceramics from hazardous industrial wastes, *Ceramics International*, Volume 40, Issue 7, Part A, 2014, Pages 9427-9437, ISSN 0272-8842, https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.02.014.

[13] V. Mymrin, M. J. J. S. Ponte, H. A. Ponte, N. M. S. Kaminari, U. Pawlowsky, and G. J. P. Solyon, Oily diatomite and galvanic wastes as raw materials for red ceramics fabrication, *Constr. Build. Mater.* 41 (2013) 360–364, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2012.11.041.

[14] B. Fraser, C. Murphy, F. Bunting. *Real World Color Management* (2nd edition). 2005. Berkeley: Peachpit Press.

[15] DCMA Classification and Chemical Description of the Mixed Metal Oxide Inorganic Colored Pigments, 2 ed., Washington DC, 1982.

[16] A.F. Costa, P.M. Pimentel, F.M. Aquino, D.M.A. Melo, M.A.F. Melo, I.M.G Santos, Gelatin synthesis of CuFe₂O₄ and CuFeCrO₄ ceramic pigments, *Materials Letters*, Volume 112, 2013, Pages 58-61, ISSN 0167-577X, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.08.044>.

[17] J. Marques Rocha, J.R. Sousa Silva, G. de Araújo Neves, H.C. Ferreira, L.N. de Lima Santana. Influence of Processing Variables on Clay-Based Ceramic

Formulations. *Materials Research*. 2019, v. 22, n. 03, Epub 11 Mar 2019. ISSN 1980-5373. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2018-0548>.

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

[19] Hevia, Roberto. *Materias Primas no convencionales en cerámica - 1a ed.* - Córdoba: Fundación EMPREMIN (LDM Editorial), 2006. ISBN 987-22937-1-6

[20] J.J Castañeda, E. Espejo and G.I. Cubillos. “Encapsulation in ceramic material of the metals Cr, Ni, and Cu contained in galvanic sludge via the solidification / stabilization method,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 4, pp. 3834–3843, 2017.

[21] JM. Magalhães, JE. Silva, FP. Castro, JA. Labrincha. Physical and chemical characterisation of metal finishing industrial wastes. *J Environ Manage*. 2005 Apr;75(2):157-66. DOI: [10.1016/j.jenvman.2004.09.011](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2004.09.011).

[22] J. XUE, M. WU, Y. SONG, J. ZHAO, J. WU, Y. QUAN, J. REN, Study on performance of Ag-modified layered copper silicate catalyst for hydrogenation of dimethyl oxalate to methyl glycolate, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, Volume 50, Issue 8, 2022, Pages 1014-1022, ISSN 1872-5813, [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(21\)60011-2](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(21)60011-2).

[23] J F. Moulder & J. Chastain. *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy : a reference book of standard spectra for identification and interpretation of xps data*. Physical Electronics Division Perkin-Elmer Corp. 1992.

[24] L. Zhao, X. Guo, Y. Liu, Y. Zhao, Z. Chen, Y. Zhang, L. Guo, X. Shu, J. Liu, Hydration kinetics, pore structure, 3D network calcium silicate hydrate, and mechanical behavior of graphene oxide reinforced cement composites, *Construction and Building Materials*, Volume 190, 2018, Pages 150-163, ISSN 0950-0618, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.105>.

[25] Z. Zhang, Y. Cao, Z. Ma, Y. Liao, Impact of calcium and gypsum on separation of scheelite from fluorite using sodium silicate as depressant, *Separation and Purification Technology*, Volume 215, 2019, Pages 249-258, ISSN 1383-5866, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.01.021>.

[26] G. Wang, X. Ning, X. Lu, X. Lai, H. Cai, Y. Liu, T. Zhang. Effect of sintering temperature on mineral composition and heavy metals mobility in tailings bricks, *Waste Management* 93 (2019) 112–121, doi.org/10.1016/j.wasman.2019.04.001.

- [27] L. Liu a, H. Yu a, Y. Li a, Z. Zhang. Stabilization behavior and mechanism of heavy metals in eco-friendly glass-ceramics derived from wastes, *Journal of Cleaner Production* 269 (2020) 122417, doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122417.
- [28] Y. Xia, F. Meng, Zhong , J. Zhang, Y. Tang, K. Shih. Develop spinel structure and quantify phase transformation for nickel stabilization in electroplating sludge, *Waste Management* 131 (2021) 286–293, doi.org/10.1016/j.wasman.2021.06.019.
- [29] U.S., EPA Test Method 1311 (TCLP). Toxicity Characteristic Leaching Procedure, 40 CFR part 261, Appendix II. (EE.UU.): Code of Federal Regulations, Julio 1991.
- [30] E. S. Karlovic, B. D. Dalmacija, Z. S. Tamas, DJ, Miljana. Prica & Jonjaua G. Ranogajec. 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. 2008, doi.org/10.1080/10934520701796531.
- [31] 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, No 1 (2007) pp. 215–222, doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.112.
- [32] Li Zhongfu Li, Yi Du, Zhongtao Chen, Dandan Sun, Chaofeng Zhu, Synthesis and characterization of cobalt doped green ceramic pigment from tannery sludge, *Ceramics International*, Volume 41, Issue 10, Part A, 2015, Pages 12693-12699, ISSN 0272-8842, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.06.101>.
- [33] 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*, Volume 156, Issues 1–3, 2008, Pages 466-471, ISSN 0304-3894, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.12.075>.
- [34] J. Carneiro, DM. Tobaldi, MN. Capela MP. Seabra, JA. Labrincha. Waste-Based Pigments for Application in Ceramic Glazes and Stoneware Bodies. *Materials*. 2019; 12(20):3396. <https://doi.org/10.3390/ma12203396>
- [35] Zhongtao Chen, Yi Du, Zhongfu Li, Dandan Sun, Chaofeng Zhu, Synthesis of lack pigments containing chromium from leather sludge, *Ceramics International*, Volume 41, Issue 8, 2015, Pages 9455-9460, ISSN 0272-8842, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.04.001>.

4. Conclusiones y recomendaciones

4.1 Conclusiones

Se aprovecharon lodos galvánicos contaminados con metales pesados, para la producción de piezas cerámicas elaboradas con arcilla roja de uso tradicional en la elaboración de pisos y paredes. Las muestras fueron procesadas bajo condiciones industriales por dos métodos distintos: en ciclo rápido por prensado en seco y sinterizadas en horno de rodillos y ciclo lento, por extrusión y sinterización en horno túnel. Las muestras fueron adicionadas con lodo galvánico en concentraciones de 2%, 5% y 8% en peso de lodo, en arcilla.

Los productos cerámicos porosos obtenidos, encapsulan en diferentes partes de su estructura, los metales pesados contenidos en los lodos galvánicos. Se forman nuevas fases cristalinas estables, que los encapsulan y evitan su migración hacia el exterior. Por sus características técnicas se clasifican como: BIIb, AIIa y AIIb1.

Una segunda alternativa de aprovechamiento de los lodos galvánicos se implementó para la producción de pigmentos inorgánicos de uso en la industria cerámica. Se emplearon dos procesos a nivel de laboratorio: Sol-Gel y tradicional. Los productos sólidos inorgánicos pigmentantes, son de colores oscuros con tonalidades verdes azules. Cristalizan en forma de óxidos y silicatos de los metales Cu, Cr y Ni.

Las transformaciones fisicoquímicas que ocurren por la interacción de las materias primas con el lodo a una temperatura determinada sugieren que, de las dos alternativas desarrolladas en la presente investigación para el beneficio de los lodos provenientes de la industria galvánica, la más adecuada para la protección del medio ambiente, es la elaboración de productos cerámicos. La elaboración de pigmentos inorgánicos genera residuos líquidos que también deben ser tratados.

4.2 Recomendaciones

Los resultados obtenidos en la presente investigación deben ser socializados con empresas de tipo ambiental y/o de producción de cerámica tradicional, para dar a conocer el valor agregado que algunos residuos peligrosos aprovechados como materia prima puedan brindar a sus procesos.

Se inició con el aprovechamiento de los lodos galvánicos en la síntesis de pigmentos para la industria cerámica, lo que reduciría los costos de producción de las tabletas de gres, ya que los pigmentos usados actualmente son costosos e importados. Se recomienda emplear temperaturas de calcinación más altas de las usadas en el presente trabajo, en el método tradicional. Con el fin de garantizar que la descomposición térmica sufrida por el pigmento pueda afectar la frita donde se prueben estos.

A. Anexo: análisis estadísticos

Tabla 1. Significancia de coeficientes plasticidad arcilla prensado

ANÁLISIS DE VARIANZA					
	<i>Grados de libertad</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Valor crítico de F</i>
Regresión	1	2.188192007	2.188192007	52.29717349	0.018589958
Residuos	2	0.083682993	0.041841497		
Total	3	2.271875			
Estadísticas de la regresión					
	<i>Coefficientes</i>	<i>Error típico</i>	<i>Estadístico t</i>	<i>Probabilidad</i>	
Intercepción	20.66244898	0.162699573	126.9975615	6.19967E-05	
Plasticidad arcilla	0.244013605	0.033742319	7.23167847	0.018589958	

Tabla 2. Significancia de coeficientes plasticidad arcilla extrusión

ANÁLISIS DE VARIANZA					
	<i>Grados de libertad</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Valor crítico de F</i>
Regresión	1	1.599743027	1.599743027	50.51928613	0.019225433
Residuos	2	0.063331973	0.031665986		
Total	3	1.663075			
Estadísticas de la regresión					
	<i>Coefficientes</i>	<i>Error típico</i>	<i>Estadístico t</i>	<i>Probabilidad</i>	
Intercepción	20.77510204	0.141540041	146.7789742	4.64133E-05	
Plasticidad arcilla	0.208639456	0.029354037	7.10769204	0.019225433	

Tabla 3. Análisis de varianza para la densidad aparente

<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>
Ciclos de sinterización	0.005	5	0.0011	29.53016481	1.44213E-13	2.408514119
Dosificaciones	0.634	3	0.2114	5832.614667	1.73097E-61	2.798060635
Interacción	0.036	15	0.0024	65.79519612	9.25021E-27	1.880174584
Error	0.002	48	0.0000			
Total	0.677	71				

Tabla 4. Análisis de varianza para la contracción

<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>
Ciclos de sinterización	716.79	5	143.36	9323.686305	1.87387E-70	2.408514119
Dosificaciones	7.14	3	2.38	154.8890271	1.10291E-24	2.798060635
Interacción	3.55	15	0.24	15.39683134	1.78088E-13	1.880174584
Error	0.74	48	0.02			
Total	728.23	71				

Tabla 5. Análisis de varianza para la absorción de agua

<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>
Ciclos de sinterización	28.05	5	5.6107	81.09283369	3.18168E-22	2.408514119
Dosificaciones	154.14	3	51.3800	742.6026489	3.33693E-40	2.798060635
Interacción	11.58	15	0.7720	11.15854364	5.9852E-11	1.880174584
Error	3.32	48	0.0692			
Total	197.10	71				

Tabla 6. Análisis de varianza para la porosidad total

<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>
Ciclo de sinterización	138.17	5	27.6330	419.275185	2.3127E-38	2.408514119
Dosificaciones	325.33	3	108.4422	1645.390059	2.26359E-48	2.798060635
Interacción	11.36	15	0.7572	11.48874784	3.60794E-11	1.880174584
Error	3.16	48	0.0659			
Total	478.01	71				

Tabla 7. Análisis de varianza para las pérdidas por calcinación

<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>
Ciclos de sinterización	3.677	5	0.7355	425.561917	1.63172E-38	2.408514119
Dosificaciones	55.753	3	18.5843	10753.04751	7.50876E-68	2.798060635
Interacción	0.238	15	0.0159	9.1881933	1.55259E-09	1.880174584
Error	0.083	48	0.0017			
Total	59.752	71				

Tabla 8. Análisis de varianza para la resistencia mecánica

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Ciclos de sinterización	959.69	5	191.9388	37.69224259	1.65221E-15	2.408514119
Dosificaciones	540.08	3	180.0259	35.35282534	3.29154E-12	2.798060635
Interacción	34.38	15	2.2922	0.450142605	0.953608544	1.880174584
Error	244.43	48	5.0923			
Total	1778.58	71				

Tabla 9. Análisis de varianza para la coordenada L* según esmalte

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Tipo de esmalte	701.77	5	140.3545	1779.945423	3.05508E-53	2.408514119
Dosificaciones	170.45	3	56.8181	720.5546971	6.77075E-40	2.798060635
Interacción	4.42	15	0.2948	3.739085933	0.000247252	1.880174584
Error	3.78	48	0.0789			
Total	880.43	71				

Tabla 10. Análisis de varianza para la coordenada a* según esmalte

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Tipo de esmalte	0.99	5	0.1980	63.6306166	5.17574E-20	2.408514119
Dosificaciones	246.60	3	82.2008	26422.99909	3.26683E-77	2.798060635
Interacción	5.97	15	0.3979	127.8936191	2.17501E-33	1.880174584
Error	0.15	48	0.0031			
Total	253.71	71				

Tabla 11. Análisis de varianza para la coordenada b* según esmalte

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Tipo de esmalte	62.32	5	12.4648	1017.4287	1.86362E-47	2.408514119
Dosificaciones	168.56	3	56.1863	4586.171059	5.4488E-59	2.798060635
Interacción	28.05	15	1.8698	152.6242253	3.52296E-35	1.880174584
Error	0.59	48	0.0123			
Total	259.52	71				

Tabla 12. Análisis de varianza para la coordenada L* según ciclo sinterización

<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>
Ciclos de sinterización	18667.27	5	3733.45	298990.0901	1.3743E-106	2.408514119
Dosificaciones	812.31	3	270.77	21684.47071	3.73869E-75	2.798060635
Interacción	287.41	15	19.16	1534.444665	5.44706E-59	1.880174584
Error	0.60	48	0.01			
Total	19767.59	71				

Tabla 13. Análisis de varianza para la coordenada a* según ciclo sinterización

<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>
Ciclos de sinterización	1504.13	5	300.8251	249820.1221	1.025E-104	2.408514119
Dosificaciones	98.24	3	32.7454	27193.37161	1.63971E-77	2.798060635
Interacción	13.90	15	0.9266	769.4639839	8.00441E-52	1.880174584
Error	0.06	48	0.0012			
Total	1616.32	71				

Tabla 14. Análisis de varianza para la coordenada b* según ciclo sinterización

<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>
Ciclos de sinterización	3530.41	5	706.0815	141403.9645	8.7576E-99	2.408514119
Dosificaciones	120.04	3	40.0143	8013.502364	8.61371E-65	2.798060635
Interacción	346.65	15	23.1101	4628.163872	1.76793E-70	1.880174584
Error	0.24	48	0.0050			
Total	3997.34	71				

Tabla 15. Análisis de varianza para la lixiviación del Cr⁶⁺

<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>
Ciclos de sinterización	9.55	5	1.9101	2.75493E+32	0	2.408514119
Dosificaciones	63.49	3	21.1619	3.05219E+33	0	2.798060635
Interacción	6.80	15	0.4535	6.54125E+31	0	1.880174584
Error	0.00	48	0.0000			
Total	79.84	71				

Tabla 16. Análisis de varianza para la lixiviación del Cu^{2+}

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Ciclos de sinterización	0.209	5	0.0417	5.41729E+31	0	2.408514119
Dosificaciones	7.984	3	2.6613	3.45451E+33	0	2.798060635
Interacción	0.286	15	0.0191	2.47727E+31	0	1.880174584
Error	0.000	48	0.0000			
Total	8.479	71				

Tabla 17. Análisis de varianza para la lixiviación del Ni^{2+}

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Ciclos de sinterización	0.074	5	0.0148	2.89009E+32	0	2.408514119
Dosificaciones	0.251	3	0.0836	1.63467E+33	0	2.798060635
Interacción	0.049	15	0.0032	6.34418E+31	0	1.880174584
Error	0.000	48	0.0000			
Total	0.373	71				

Tabla 18. Análisis de varianza para Cr^{6+} en las aguas de lavado método sol-gel

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Temperaturas	852242.71	2	426121.3574	267382.5109	3.29098E-22	4.256494729
Dosificaciones	48622.30	2	24311.15094	15254.75423	1.29884E-16	4.256494729
Interacción Dentro del grupo	22366.46	4	5591.615329	3508.625233	2.3474E-14	3.633088511
Total	923245.82	17				

Tabla 19. Análisis de varianza para Cu^{2+} en las aguas de lavado método sol-gel

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Temperaturas	121580.62	2	60790.30994	62838.48136	2.22485E-19	4.256494729
Dosificaciones	1293.91	2	646.9552647	668.7527401	1.63175E-10	4.256494729
Interacción Dentro del grupo	17389.40	4	4347.350203	4493.822864	7.71358E-15	3.633088511
Total	140272.64	17				

Tabla 20. Análisis de varianza para Ni²⁺ en las aguas de lavado método sol-gel

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Temperaturas	105640.29	2	52820.14443	9352.696982	1.17301E-15	4.256494729
Dosificaciones	829.06	2	414.5279735	73.39916557	2.67645E-06	4.256494729
Interacción Dentro del grupo	15261.23	4	3815.307876	675.5645756	3.83711E-11	3.633088511
Total	121781.40	17	5.647584278			

Tabla 21. Análisis de varianza para Cr⁶⁺ en las aguas de lavado método tradicional

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Temperaturas	1490856.665	2	745428.3324	1026211.089	7.74252E-25	4.256494729
Dosificaciones	7273.492919	2	3636.74646	5006.610805	1.94874E-14	4.256494729
Interacción Dentro del grupo	44311.36331	4	11077.84083	15250.56481	3.16269E-17	3.633088511
Total	1542448.058	17	0.726388889			

Tabla 22. Análisis de varianza para la coordenada L* en pigmentos método Sol-Gel

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Temperaturas	900.2996333	2	450.1498167	751.8229536	9.6666E-11	4.256494729
Dosificaciones	220.5729333	2	110.2864667	184.1962254	4.99484E-08	4.256494729
Interacción Dentro del grupo	208.8301333	4	52.20753333	87.19501921	3.42097E-07	3.633088511
Total	1335.0914	17	0.598744444			

Tabla 23. Análisis de varianza para la coordenada a* en pigmentos método Sol-Gel

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Temperaturas	0.975077778	2	0.487538889	85.95200784	1.36639E-06	4.256494729
Dosificaciones	22.81867778	2	11.40933889	2011.440744	1.17302E-12	4.256494729
Interacción Dentro del grupo	8.593488889	4	2.148372222	378.7531832	5.11566E-10	3.633088511
Total	32.43829444	17	0.005672222			

Tabla 24. Análisis de varianza para la coordenada b* en pigmentos método Sol-Gel

<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	30.27293333	2	15.13646667	440.6540514	1.04993E-09	4.256494729
Dosificaciones	47.90663333	2	23.95331667	697.3309073	1.35335E-10	4.256494729
Interacción	231.5687333	4	57.89218333	1685.36196	6.33845E-13	3.633088511
Dentro del grupo	0.30915	9	0.03435			
Total	310.05745	17				

Tabla 25. Análisis de varianza para la coordenada L* en pigmentos método tradicional

<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	75.89213333	2	37.94606667	91.68546384	1.03625E-06	4.256494729
Dosificaciones	289.6305333	2	144.8152667	349.903325	2.92898E-09	4.256494729
Interacción	4.665133333	4	1.166283333	2.817979247	0.090656902	3.633088511
Dentro del grupo	3.72485	9	0.413872222			
Total	373.91265	17				

Tabla 26. Análisis de varianza para la coordenada a* en pigmentos método tradicional

<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	6.507744444	2	3.253872222	1215.139004	1.12568E-11	4.256494729
Dosificaciones	0.886877778	2	0.443438889	165.5995851	7.96694E-08	4.256494729
Interacción	0.097655556	4	0.024413889	9.117219917	0.003147823	3.633088511
Dentro del grupo	0.0241	9	0.002677778			
Total	7.516377778	17				

Tabla 27. Análisis de varianza para la coordenada a* en pigmentos método tradicional

<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	111.6875111	2	55.84375556	4032.040112	5.15721E-14	4.256494729
Dosificaciones	5.973644444	2	2.986822222	215.6550341	2.49561E-08	4.256494729
Interacción	0.244622222	4	0.061155556	4.415563578	0.030029453	3.633088511
Dentro del grupo	0.12465	9	0.01385			
Total	118.0304278	17				

B. Anexo: congresos



Universidad Francisco de Paula Santander Ocaña
Certifica que:

JHON JAIRO CASTAÑEDA BOCANEGRA

CC N° 79.832.161 de BOGOTÁ D.C.

Participó como Ponente en el

II Congreso Internacional CATATUMBARÍ

CATATUMBARÍ
II Congreso Internacional

En la Universidad los días 21 al 22 de Noviembre de 2018

Tema(s): LODOS GALVÁNICOS: EFECTOS EN LAS PROPIEDADES TÉCNICAS DE CERÁMICA EN ARCILLA ROJA


Lora Augusto Jiménez Gómez
Director UFPPO


Daniel Antonio Hernández Velamizar
Cicero Facultad Ciencias Ambientales y del Ambiente


Juan Carlos Hernández Criado
Cicero Grupo de Investigación: OIBOJ



El comité científico del 34° Congreso Latinoamericano de Química CLAQ 2020, el XVIII COLACRO, el X COCOCRO, el II SPAE y el IV C2B2.

Certifican que el trabajo titulado:

“USO DE LODOS GALVÁNICOS COMO MATERIA PRIMA EN LA INDUSTRIA CERÁMICA PARA LA MITIGACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN AMBIENTAL”

Fue presentado por: Jhon Jairo Castañeda Bocanegra, Gloria Ivonne Cubillos Gonzalez, Edgar Espejo Mora

Presentado en modalidad oral

En el marco del 34° Congreso Latinoamericano de Química CLAQ 2020.
Llevado a cabo en la ciudad de Cartagena, Colombia del 11 al 15 de octubre de 2021.


Dr. Harold Ardila
Presidente Comité organizador


Dra. Elena Stashenko
Presidente Comité Científico
CLAQ 2020, XVIII COLACRO, X COCOCRO, II SPAE


Dra. Maricela Viola
Presidente Comité Científico IV C2B2

ENCUENTRO INTERNACIONAL DE LA ARCILLA, LA CERÁMICA Y LA CONSTRUCCIÓN 2021 **EIAC**

LA UNIVERSIDAD FRANCISCO DE PAULA SANTANDER CÚCUTA Y LA CÁMARA REGIONAL DE LA CONSTRUCCIÓN CAMACOL CÚCUTA Y NORORIENTE

CERTIFICA QUE:

JHON JAIRO CASTAÑEDA BOCANEGRA
C.C. 79.832.161

Participó como PONENTE en el ENCUENTRO INTERNACIONAL DE LA ARCILLA, LA CERÁMICA Y LA CONSTRUCCIÓN 2021 en el tópic Ciencias Aplicadas, con el trabajo de investigación "CONFORMADO Y COCCIÓN DE CERÁMICA TRADICIONAL DE ARCILLA, USANDO A MODO DE MATERIA PRIMA LODOS DE PROCESOS GALVÁNICOS COMO MEDIDA DE MITIGACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN AMBIENTAL".

El evento se desarrolló del 20 al 22 de octubre del año 2021 con una intensidad de 20 horas.

Se expide esta certificación a los 22 días del mes de octubre del 2021, San José de Cúcuta, Colombia.


JORGE SÁNCHEZ MOLINA
Director General CIMAC - UFPB


MATEO MONTEBELLO TÉLLEZ
Gerente Camacol Cúcuta y Nororiente



C. Anexo: Publicaciones

Journal of Environmental Chemical Engineering 5 (2017) 3834–3843



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Environmental Chemical Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jece



Encapsulation in ceramic material of the metals Cr, Ni, and Cu contained in galvanic sludge via the solidification/stabilization method



Jhon Jairo Castañeda Bocanegra^{a,*}, Edgar Espejo Mora^b, Gloria Ivonne Cubillos González^c

^a Unidad de Materiales y Procesos, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia, Avda. Cra 30 No 45-03 Bogotá- Colombia

^b Unidad de Materiales y Procesos, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia, Avda. Cra 30 No 45-03 Bogotá- Colombia

^c Departamento de Química, Grupo de Materiales y Procesos Químicos, Universidad Nacional de Colombia, Avda. Cra 30 No 45-03 Bogotá- Colombia

DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2017.07.044>

Environmental Technology & Innovation 16 (2019) 100459



Contents lists available at ScienceDirect

Environmental Technology & Innovation

journal homepage: www.elsevier.com/locate/eti



Galvanic sludges: Effectiveness of red clay ceramics in the retention of heavy metals and effects on their technical properties.



Jhon Jairo Castañeda Bocanegra^{a,*}, Edgar Espejo Mora^a,
Gloria Ivonne Cubillos González^b

^a Unidad de Materiales y Procesos, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia, Colombia

^b Departamento de Química, Grupo de Materiales y Procesos Químicos, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100459>



BOLETIN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE
Cerámica y Vidrio
www.elsevier.es/bsecv



Original article

Evaluation of industrial shaping processes and firing cycles for the encapsulation of galvanic sludge in ceramics

Jhon Jairo Castañeda^{a,*}, Edgar Espejo^a, Gloria Ivonne Cubillos^b

^a Unidad de Materiales y Procesos, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia, Colombia

^b Departamento de Química, Grupo de Materiales y Procesos Químicos, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2022.01.001>