



**UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA**

**FABRICACIÓN POR IMPRESIÓN 3D DE UNA MEMBRANA CERÁMICA USANDO
CAOLÍN COMO MATERIA PRIMA**

SEBASTIÁN QUINTERO GÓEZ

Informe final de trabajo de grado para optar al título de:
Ingeniero de Materiales

Asesora

María Esperanza López Gómez
Ph. D, Docente

UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE MATERIALES
CIUDAD UNIVERSITARIA - MEDELLÍN
2022

Cita	Quintero Góez [1]
Referencia	[1] S. Quintero Góez, “FABRICACIÓN POR IMPRESIÓN 3D DE UNA MEMBRANA CERÁMICA USANDO CAOLÍN COMO MATERIA PRIMA”, Trabajo de grado, Ingeniería de Materiales, Universidad de Antioquia, Medellín, 2022.
Estilo IEEE (2020)	



Comité para el Desarrollo de Investigación CODI
 Grupo de Investigación en Materiales y Recubrimientos Cerámicos GIMACYR



Centro de Documentación Ingeniería (CENDOI)

Repositorio Institucional: <http://bibliotecadigital.udea.edu.co>

Universidad de Antioquia - www.udea.edu.co

Rector: John Jairo Arboleda Céspedes.

Decano/Director: Jesús Francisco Vargas Bonilla.

Jefe departamento: Francisco Javier Herrera Builes.

El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad de Antioquia ni desata su responsabilidad frente a terceros. Los autores asumen la responsabilidad por los derechos de autor y conexos.

Dedicatoria

Quiero dedicar este trabajo a mi núcleo familiar, los que están presentes físicamente y los que no, gracias a cada una de sus enseñanzas hoy he podido llegar a ser...

Agradecimientos

Quiero agradecer a Dios, al universo y a la vida por permitirme educarme en la Universidad de Antioquia.

A la Facultad de Ingeniería y al Departamento de Ingeniería de Materiales por todos los conocimientos compartidos a través de los docentes y quienes los apoyan.

Al Comité para el Desarrollo de Investigación CODI, por la financiación y apoyo para cumplir con esta investigación a través del proyecto PR21-2-03.

Al Grupo de Investigación en Materiales y Recubrimientos Cerámicos GIMACYR, por todos los aprendizajes transmitidos a lo largo de mi formación profesional y en especial a mí profesora, asesora y guía María Esperanza López, por su paciencia y orientación constante.

A mi madre, padre y hermanos por apoyarme en todo momento de mi vida.

A los compañeros que hicieron parte de esta formación, en especial a los del tercer piso del bloque 20 y mis compañeros de estudio José, Peña y Juan David.

A mi pareja, Luisa por creer en mí cada momento.

TABLA DE CONTENIDO

	Página
RESUMEN	9
I. INTRODUCCIÓN	11
II. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	13
III. OBJETIVOS	15
A. Objetivo general	15
B. Objetivos específicos	15
IV. MARCO TEÓRICO.....	16
A. Tipos de membranas	16
1) Membranas cerámicas.....	18
2) Membranas poliméricas	19
3) Membranas metálicas.....	20
4) Membranas biológicas o biomiméticas.....	20
B. Mecanismos de filtración de membranas.....	21
C. Materias primas.....	21
1) Caolín.....	21
a) Composición química	22
b) Composición mineralógica	22
c) Transformaciones de fase por efecto de la temperatura.....	23
2) Maltodextrina.....	23
a) Síntesis de maltodextrina y usos	24
D. Comportamiento reológico de suspensiones.....	24
1) Fluidos Newtonianos y no Newtonianos	25
2) Instrumentos de medición	26
3) Modelos matemáticos	28
E. Impresión 3D- Extrusión.....	29
1) Parámetros.....	29
F. Ensuciamiento de membranas cerámicas.....	30
1) Tipos de ensuciamiento.....	30
2) Mecanismos de ensuciamiento.....	31
3) Modelos para evaluación de membranas cerámicas	32
a) Modelo de Hermia	32
b) Ley de Darcy.....	33
G. Purificación de agua cruda apta para el consumo humano	33

V. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	35
A. Revisión bibliográfica	35
B. Caracterización de las materias primas	35
1) Mineralogía de los caolines.....	36
2) Degradación de la Maltodextrina.....	36
C. Diseño de suspensiones	37
D. Reología y pruebas de inyección	38
E. Impresión 3D	40
1) Diseño del CAD.....	41
2) Parametrización	41
F. Sinterización de los caolines.....	42
G. Caracterización de la membrana	43
1) Difracción de rayos X	43
2) Microscopia electrónica de barrido.....	44
3) Pruebas de Flexión.....	44
4) Pruebas de porosidad efectiva y densidad real con Helio.....	45
5) Aplicación de la norma NTC-4321-3: 2021	45
6) Pruebas de degradación de membrana.....	47
H. Pruebas de funcionalidad	48
1) Prueba de filtración.....	48
2) Pruebas de permeabilidad	49
3) Pruebas de calidad de agua	50
VI. ANÁLISIS Y RESULTADOS.....	51
A. Caracterización de materias primas	51
B. Inyectabilidad, Reología e Impresión 3D	53
C. Caracterización de la membrana	58
D. Funcionalidad.....	64
VII. CONCLUSIONES	68
VIII. RECOMENDACIONES.....	69
IX. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	70
X. ANEXOS	74

LISTADO DE TABLAS

<i>TABLA I TIPOS Y PROCESOS DE MEMBRANAS, PROPIEDADES DESEADAS ESENCIALES</i>	16
<i>TABLA II MATERIALES DE MEMBRANAS INORGÁNICAS AVANZADAS RECIENTES Y SU DESEMPEÑO</i>	17
<i>TABLA III MATERIALES DE MEMBRANAS ORGÁNICAS AVANZADAS RECIENTES Y SU DESEMPEÑO</i>	18
<i>TABLA IV MEMBRANAS CERÁMICAS FABRICADAS POR PROCESOS QUE REQUIEREN EXTRUSIÓN</i>	19
<i>TABLA V DESCRIPCIÓN DE PARÁMETROS</i>	30
<i>TABLA VI DISEÑO EXPERIMENTAL PARA EVALUACIÓN CUALITATIVA DE PASTAS/SUSPENSIONES A BASE DEL CAOLÍN A</i>	37
<i>TABLA VII</i>	38
<i>DISEÑO EXPERIMENTAL PARA EVALUACIÓN CUALITATIVA DE PASTAS/SUSPENSIONES A BASE DEL CAOLÍN B</i>	38
<i>TABLA VIII RANGO DE VARIACIÓN DE PARÁMETROS PARA CREAR DIFERENTES PROCESOS</i>	42
<i>TABLA IX PRESIÓN TRANSMEMBRANA Y ALTURA DE COLUMNA DE AGUA</i>	49
<i>TABLA X RESULTADOS CUALITATIVOS DEGRADACIÓN MALTODEXTRINA</i>	53
<i>TABLA XI % DE ABSORCIÓN, POROSIDAD APARENTE Y DENSIDAD RELATIVA MEDIDOS CON KIT DE DENSIDAD</i>	62
<i>TABLA XII PARÁMETROS DE RENDIMIENTO DE MEMBRANA</i>	62

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1 Mecanismos de filtración, a. Flujo tangencial y b. Flujo cruzado [10]	21
Fig. 2 DRX Caolín proveniente de la Unión, Antioquia [23]	23
Fig. 3 Proceso general para obtención de Maltodextrina [Elaboración propia] [27]	24
Fig. 4 Relación entre el esfuerzo cortante y la rapidez de deformación cortante	26
Fig. 5 Montaje para análisis por Cofa Ford y diámetros de salida normalizados	27
Fig. 6 Geometrías empleadas en reometría rotacional a. cono y plato (α = ángulo de cono, R= radio de la base del cono y a=apertura del gap) y b. placas paralelas (R=radio de la placa y H= gap) [33]	28
Fig. 7 Mecanismos de ensuciamiento en membranas cerámicas. [Elaboración propia].....	32
Fig. 8 Metodología propuesta para la elaboración de una membrana por impresión 3D. [Elaboración propia]	35
Fig. 9 Materias primas utilizadas para diseñar suspensiones	36
Fig. 10 Dispositivo adaptado a la máquina de ensayos universales para realizar pruebas de inyectabilidad.	39
Fig. 11 Impresora Tinkclass 2.0 adaptada para extruir materiales cerámicos.	40
Fig. 12 Superficies empleadas, de izquierda a derecha a. vidrio liso, b. vidrio corrugado, c. papel filtro y d. placa de yeso.	40
Fig. 13 Diseño CAD de la membrana cerámica.....	41
Fig. 14 Simulación y parametrización Software Simplify 3D	41
Fig. 15 Tratamientos térmicos realizados a las diferentes tintas cerámicas; a. Tintas A7, B1, B4 y B7 y b. Tinta A7.	43
Fig. 16 Montaje empleado en la prueba de flexión a tres puntos.....	45
Fig. 17 Montaje realizado para medir degradación de membranas.	47
Fig. 18 a. Montaje casero realizado, b. esquema del montaje casero y c. módulo que contiene la membrana.....	48
Fig. 19 Patrón DRX a. caolín A y b. caolín B.....	52
Fig. 20 Distribución de tamaño de partícula del caolín B.....	52

Fig. 21 Maltodextrina sometida a una temperatura de 240°C.....	53
Fig. 22 Hilos aceptables e inaceptables.	54
Fig. 23 a. Curvas de flujo (ascenso y descenso) para las tintas A1, A4 y A7 y b. Curvas de flujo (ascenso y descenso para las tintas B1, B4 y B7.	55
Fig. 24 Viscosidad vs tasa de cizalla para las tintas A1, A4 y A7 y b. Viscosidad vs tasa de cizalla para las tintas B1, B4 y B7.....	56
Fig. 25 a. Fuerza vs desplazamiento para las tintas A1, A4 y A7 y b. Fuerza vs desplazamiento para las tintas B1, B4 y B7.....	57
Fig. 26 Jeringas llevadas hasta la falla del embolo.	57
Fig. 27 Patrón DRX del caolín B sinterizado.....	59
Fig. 28 Micrografías SEM de las membranas sinterizadas a X1000 a. B1, c. B4 y e. B7. A X4000 b. B1, d. B4 y f. B7.	60
Fig. 29 Resistencia a la ruptura de las tintas B1, B4 y B7 sinterizadas.	61
Fig. 30 Porosidad y densidad verdadera medida con Helio para las membranas fabricadas con las tintas cerámicas B1, B4 y B7.	62
Fig. 31 Membranas después de 7 días de estar sometidas a ambientes químicos agresivos.....	63
Fig. 32 Cambio de masa en ambientes ácidos y básicos para membranas cerámicas.....	64
Fig. 33 Variación del flujo en función de la presión transmembrana empleada para las membranas elaboradas a partir de las tintas B1, B4 y B7.	65
Fig. 34 Agua captada sin filtrar (Izquierda) y agua captada filtrada (Derecha).....	65
Fig. 35 Formación de torta después de un proceso de filtración para la membrana elaborada a partir de la tinta B7.	66
Fig. 36 Apariencia visual de membranas cerámicas impresas y sinterizadas.	66
Fig. 37 Membranas cerámicas en verde sobre superficie de yeso (izquierda) y vidrio liso (derecha).....	66

SIGLAS, ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

A	Tintas cerámicas diseñadas con caolín de referencia comercial y maltodextrina
B	Tintas cerámicas diseñadas con caolín de purificación media y maltodextrina
ASTM	American Society for Testing and Materials
CAD	Computer Aided Design
DRX	Difracción de Rayos X
NTC	Normas Técnica Colombiana
SEM	Scanning Electron Microscopy
UdeA	Universidad de Antioquia
PFA	Procesos Físicoquímicos Aplicados
A/C	Relación entre agua y caolín presentes en las tintas cerámicas

RESUMEN

El desarrollo de membranas cerámicas porosas a base de caolín viene presentándose como una alternativa para realizar procesos de purificación de agua cruda a través de procesos de microfiltración. Es por esto que en esta investigación se diseñó a través de un CAD, que se parametrizó mediante el software Simplify 3D y finalmente, se conformó una membrana cerámica por la técnica de impresión 3D de tinta directa o extrusión, utilizando dos caolines de naturaleza diferentes combinándolos con maltodextrina que funcionó como fluidificante y formador de poros con variaciones de 2 – 11% en peso de esta última. Las dimensiones de la membrana fueron de 50,8 mm de diámetro y 4,03 mm de espesor. Los patrones DRX de los caolines sin tratar, mostraron la presencia de fases como la caolinita, la halloysita y el cuarzo en mayor proporción. También, se evidenció que la maltodextrina presentaba inicio de degradación a 240 °C.

Se estudió la reología de las tintas cerámicas diseñadas a partir de caolín y maltodextrina, evidenciando un multicomportamiento y pseudoplasticidad a través de curvas de flujo. Además, las tintas cerámicas A1, A4, A7, B1, B4 y B7 arrojaron valores de inyectabilidad de 25,65%; 28,96%; 51,36%; 32,01%; 37,58; y 54,95 % respectivamente.

Las tintas cerámicas B1, B4 y B7 permitieron concebir membranas sinterizables a 1100°C, donde finalmente, se seleccionó la tinta cerámica B7 como la más ideal. Esta membrana cerámica seleccionada, presentó una porosidad del 35,94 %, un tamaño de poro promedio de $3,57 \pm 4,99 \mu\text{m}$, una resistencia mecánica a la flexión a tres puntos de $19,42 \pm 1,88 \text{ MPa}$, una permeabilidad al agua de $278,02 \text{ Lh}^{-1}\text{m}^{-2}\text{bar}^{-1}$, un porcentaje de retención de sólidos de 97%, una LRV de 0,32 y finalmente un rendimiento de membrana de 121.8 Lh-1m-2 a 0,15 bar. La membrana cerámica, también exhibió un comportamiento ideal en ambientes químicos extremos.

La membrana mostró capacidad de limpieza de agua cruda captada, disminuyendo considerablemente los sólidos suspendidos y medianamente los patógenos, generándose en la superficie de la membrana ensuciamiento de tipo torta y/o bloqueo de poros.

Palabras claves - membrana cerámica, filtración de agua cruda, Reología de suspensiones cerámicas, porcentaje de inyectabilidad, impresión 3D de suspensiones cerámicas.

ABSTRACT

The development of porous ceramic membranes based on kaolin has been presented as an alternative for the purification of raw water through microfiltration processes. This is why in this research a ceramic membrane was designed through a CAD, parameterized by means of Simplify 3D software and finally, a ceramic membrane was formed by the 3D printing technique of direct ink or extrusion, using two kaolin of different nature combined with maltodextrin that functioned as a fluidizing and pore-forming agent with variations of 2 - 11% in weight of the latter. The membrane dimensions were 50,8 mm in diameter and 4,03 mm thick. XRD patterns of the untreated kaolins showed the presence of phases such as kaolinite, halloysite and quartz in higher proportion. Also, it was evidenced that maltodextrin showed the beginning of degradation at 240 °C.

The rheology of the ceramic inks designed from kaolin and maltodextrin was studied, showing multicomportance and pseudoplasticity through flow curves. In addition, ceramic inks A1, A4, A7, B1, B4 and B7 yielded injectivity values of 25,65%; 28,96%; 51,36%; 32,01%; 37,58; and 54,95 %, respectively.

Ceramic inks B1, B4 and B7 allowed to conceive sinterable membranes at 1100°C, where finally, ceramic ink B7 was selected as the most ideal. This selected ceramic membrane showed a porosity of 35,94 %, an average pore size of $3,57 \pm 4,99 \mu\text{m}$, a three-point bending strength of $19,42 \pm 1,88 \text{ MPa}$, a water permeability of $278,02 \text{ Lh}^{-1}\text{m}^{-2}\text{bar}^{-1}$, a solids retention rate of 97 %, an LRV of 0,32 and finally a membrane yield of $121,8 \text{ Lh}^{-1}\text{m}^{-2}$ at 0.15 bar. The ceramic membrane also exhibited ideal performance in extreme chemical environments.

The membrane showed capacity to clean the raw water captured, considerably decreasing suspended solids and moderately decreasing pathogens, generating cake-type fouling and/or pore blockage on the membrane surface.

Keywords - ceramic membrane, raw water filtration, rheology of ceramic suspensions, injectivity percentage, 3D printing of ceramic suspensions.

I. INTRODUCCIÓN

El planeta tierra está compuesto superficialmente con dos terceras partes de su extensión total por agua, solamente el 2,5% de esta extensión (34,65 millones de km³) es agua dulce, distribuida en glaciares, permafrost, atmósfera, aguas subterráneas y superficiales, representando estas últimas un 0,4% de la extensión correspondiente al agua dulce [1]. El agua representa el recurso natural más crucial para la supervivencia de todos los seres vivos, plantas, animales y humanos.

El rápido e indiscriminado crecimiento de la población mundial e industrias ha generado la necesidad de generar múltiples alternativas para captar aguas de diferentes fuentes y por medio de tratamientos físicos y químicos volverlas aptas para el consumo humano. Principalmente, se tratan las aguas superficiales dulces; aunque se vienen adelantando estudios para potabilizar el agua salada mediante procesos de desalinización [2]. En todos los procesos de tratamientos de aguas se utilizan instrumentos filtrantes conocidos como membranas.

En los procesos de micro y nanofiltración, se emplean principalmente membranas de naturaleza polimérica ya que tienen un menor tamaño de poro y distribución homogénea de estos; además de presentar un menor costo con relación a las membranas cerámicas. Sin embargo, es posible realizar membranas cerámicas de bajo costo, empleando materias primas como arcillas de caolín, arcillas de bentonita y dolomita [3], [4], [5]. Estas membranas presentan una mayor vida útil, resistencia química, mecánica y biológica con relación a las membranas poliméricas.

Las membranas cerámicas requieren de cuatro pasos esenciales para su obtención: (i) Selección de materias primas adecuadas (ii) Procesamiento de materias primas por medios mecánicos (iii) Dar forma a la membrana mediante el método de fabricación apropiado para obtener una membrana en verde con la geometría deseada y finalmente (iv) Tratamiento térmico de la membrana verde para obtener una membrana cerámica altamente estable química y mecánicamente [4]. Uno de los métodos de fabricación que se viene estudiando para la fabricación de estas membranas, es la impresión 3D, ya que por medio de esta técnica de manufactura aditiva (por su proceso de deposición capa a capa) disminuye el consumo energético y la cantidad de materias primas a utilizar, este proceso se controla

a través de un diseño asistido computarizado (CAD por sus siglas en inglés) y un software que favorezca la parametrización [6].

Para lograr lo planteado en los objetivos de esta investigación, se estudió el dinamismo de la interacción entre las partículas de dos caolines de diferente naturaleza; uno de referencia comercial (caolín A) y el otro proveniente de un yacimiento con tratamiento de separación intermedio (caolín B), al adicionarle maltodextrina. Este estudio, se realizó a través de curvas de flujo, curvas de inyectabilidad e impresión 3D, logrando así obtener cuatro tintas cerámicas como potenciales (una a partir del caolín A y 3 a partir del caolín B) para fabricar una membrana cerámica con materias primas colombianas, se analizó la mineralogía de los caolines utilizados y a partir de allí se diseñaron dos tratamientos térmicos que evidenciaron una alta temperatura de inicio de sinterización de caolín A, por lo cual no se logró sinterizar una membrana a partir de este.

Por otra parte, el caolín B permitió la fabricación de membranas cerámicas, a las cuales se les analizó, la distribución de los tamaños de poro en secciones planas mediante análisis de imagen por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM) además de caracterizar su morfología. También, se estimó la absorción, densidad aparente y porosidad aparente bajo la norma NTC-4321-3: 202. Volumétricamente, se evaluó mediante prueba de porosidad de Helio.

El desempeño mecánico se evaluó bajo la norma ASTM C67 después de un proceso de cocción de una temperatura máxima de 1100 °C, las transformaciones de fase que se presentaron en la membrana se detectaron mediante difracción de rayos X (DRX). También, se realizó una prueba de degradación en ambientes ácidos y básicos extremos. Finalmente, se evaluó la permeabilidad, el ensuciamiento cualitativo por medio de la ley de Darcy y modelo de Hermia, respectivamente. Además de pruebas biológicas de sólidos suspendidos totales y E.coli y coliformes.

II. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Colombia, se ubica como uno de los países mejor posicionado en el ranking “Recursos de agua dulce internos renovables per cápita” [7], uno de los departamentos que alimenta el posicionamiento del país en este ranking es el Departamento de Antioquia.

En cuanto al Departamento de Antioquia se encuentra ubicado al Nordeste de Colombia, su ubicación geográfica lo hace un territorio con gran riqueza hidrológica, ya que limita con el mar Caribe y es atravesado por cuatro de los principales ríos del país: Magdalena, Cauca, Atrato y Porce. Además de esto, el Departamento es una zona con diferentes condiciones de relieve lo que favorece la alta presencia de ríos, quebradas y humedales [1].

Según un estudio del Índice Nacional de Salud (2019-2020), solamente el 46,4% de personas que habitan en zonas rurales, tienen acceso a agua potable [8], a pesar de ser considerado un derecho constitucional [9]. En el sector rural de Popalito, ubicado el municipio de Barbosa (Antioquia) la mayoría de los habitantes no cuentan con acceso a agua potable, a pesar de contar con un servicio de acueducto prestado por el municipio; este servicio se abastece gracias al agua cruda captada de la quebrada La López y almacenada en tanques para su posterior distribución a los hogares.

El agua cruda captada, es un problema delicado ya que por lo regular presenta contaminación que generalmente son sustancias y patógenos orgánicos e inorgánicos que al ser consumidas por humanos o animales puede generar enfermedades [6].

Es por todo lo anterior que surgió entonces la necesidad de proponer soluciones como las membranas cerámicas, las cuales se han venido desarrollando gracias a que sus propiedades físico-químicas, mecánicas y biológicas las convierten en un atractivo para el proceso de purificación de agua cruda con el fin de hacerla apta para el consumo humano.

Es así como, en este trabajo se evaluaron los procedimientos necesarios profundizando en la ciencia de los materiales para concebir una membrana cerámica funcional utilizando materias primas colombianas como son el caolín y la maltodextrina; fabricada por la tecnología de impresión 3D de

extrusión y se evaluó con el agua cruda del sector rural de Popalito, en el municipio de Barbosa, Antioquia.

III. OBJETIVOS

A. Objetivo general

Obtener una membrana cerámica elaborada por impresión 3D con caolín como materia prima principal, para ser aplicada en procesos de purificación de agua cruda.

B. Objetivos específicos

- Caracterizar la materia prima utilizada evaluando su composición química, mineralógica y el tamaño de partícula para determinar parámetros que permitan la correcta fabricación de una membrana cerámica porosa.
- Construir una membrana cerámica a partir de un diseño CAD y una suspensión eficiente con caolín obteniendo los parámetros adecuados para ser aplicada por la tecnología de impresión 3D.
- Caracterizar la membrana cerámica, evaluando sus transformaciones de fase, porosidad y propiedades mecánicas.
- Evaluar el nivel de ensuciamiento de la membrana cerámica sometida a un proceso de purificación de agua cruda.

IV. MARCO TEÓRICO

A continuación, se presentan los referentes conceptuales necesarios para facilitar la comprensión del alcance de este estudio.

A. Tipos de membranas

Múltiples disciplinas están intentando desarrollar membranas sintéticas y biológicas que permitan realizar diversos procesos de purificación de agua proveniente de distintos ecosistemas o ambientes. A continuación, se mencionan diferentes tipos y procesos de membranas además de las características potenciales que se han obtenido en cada uno de ellos (TABLA I, TABLA II y TABLA III).

TABLA I

TIPOS Y PROCESOS DE MEMBRANAS, PROPIEDADES DESEADAS ESENCIALES [10]

Procesos de Membrana	Propiedades esenciales (estado de la técnica)
Microfiltración (MF)	<ul style="list-style-type: none"> • Tamaños medios de poro: 50- 1000 nm. • Permeabilidad al agua [a] > 10³. • Robusto (buen rango de pH, oxidantes). • Buena resistencia mecánica. • No hidrofóbico. • Fácilmente fabricado (FS y / o HF) [b]. • Costo modesto.
Ultrafiltración (UF)	<ul style="list-style-type: none"> • Tamaños medios de los poros: 20-50 nm • Permeabilidad al agua [a] > 500 • Igual que para MF
Nanofiltración (NF)	<ul style="list-style-type: none"> • Tamaño medio de poro: ≤ 2 nm. • Permeabilidad al agua [a] ≤ 10. • Retención: M + (parcial), M++ (buena). • Fraccionamiento parcial de orgánicos. • Relativamente robusto (buen rango de pH). • Buena resistencia mecánica. • No hidrofóbico. • Fabricado fácilmente (FS) [c], [d]. • Costo modesto.
Ósmosis inversa (RO)	<ul style="list-style-type: none"> • Tamaño medio de poro: ≤ 1 nm. • Permeabilidad al agua [a] ≤ 5. • Retención: NaCl (> 99%). • Retención boro (> 90%). • Relativamente robusto (buen rango de pH). • Buena resistencia mecánica. • No hidrofóbico. • Fácilmente fabricado (FS) [c], [d]. • Costo modesto.
Ósmosis directa (FO)	<ul style="list-style-type: none"> • Igual que RO, con factor S de la capa de soporte [e] <500 μm.

Ósmosis retardada por presión (PRO) • Igual que RO, y con densidad de potencia, PD 25 Wm⁻² [f].
 • Capaz de soportar una diferencia de presión de >15 bar.

Destilación por membrana (MD)

- Tamaño máximo de poro <500 nm.
- Porosidad > 50%.
- Hidrofóbico.
- Fabricado fácilmente (FS)[c].
- Costo modesto.

Electrodialisis (DE)

- Membranas densas con baja permeabilidad al agua.
- Carácter de intercambio iónico con propiedades aniónicas y catiónicas.
- Baja resistencia eléctrica.
- Robusto (mecánica y químicamente).

[a] Permeabilidad al agua = litros m⁻²h⁻¹bar⁻¹ (LMH por bar). [b] FS = hoja plana (flexible), fibra hueca. [c] FS como en los módulos enrollados en espiral (el concepto de módulo predominante). [d] HF está disponible, pero no como compuesto de película delgada. [e] S = parámetro estructural del soporte = tortuosidad × espesor / porosidad (unidades μm). [f] PD de 5 W m⁻² es un punto de referencia basado en el análisis de Statkraft.

TABLA II
MATERIALES DE MEMBRANAS INORGÁNICAS AVANZADAS RECIENTES Y SU DESEMPEÑO [11]

Material de la membrana	Rendimiento (L (m ² h bar) ⁻¹)
Microfiltración	
TiO ₂ nanocables	
Al ₂ O ₃ / ZrO ₂	118-1698 (UF-MF)
Ultrafiltración	
TiO ₂	Max 20
SiC - SiC	0,06
NP de Ag	9,5 m ³ (m ² día atm) ⁻¹
Nanofibra Ag/TiO ₂	5-20 a 1-4 bar
TiO ₂	4,05
TiO ₂ nanocables	12,2
Al ₂ O ₃ / SiC	10-3000 a 10 bar
TiO ₂ modificado / Al ₂ O ₃	12
O ₃	
TiO ₂ -SiO ₂ /Al ₂ O ₃	8,37 a 5 bar
Nanotubo de TiO ₂	15-33 L m ⁻² h ⁻¹
Nanofiltración	
TiO ₂ -SiO ₂	2,5; 5,0 y 10,0 ml min ⁻¹
Fibra hueca de TiO ₂	12,2 L m ⁻² h ⁻¹
Óxido de grafeno (GO)	80-276 L m h MPa ⁻¹
Grafeno	21,8

TABLA III
MATERIALES DE MEMBRANAS ORGÁNICAS AVANZADAS RECIENTES Y SU DESEMPEÑO [11]

Material de la membrana	Rendimiento (L(m ² h bar) ⁻¹)
Microfiltración	
Alcohol polivinílico (PVA) / polipropileno (PP)	
Poli fluoruro de vinilideno (PVDF) / metacrilato de hidroxietilo (HEMA)	32 346 L m ⁻² h ⁻¹ a 0,24 bar
Ultrafiltración	
Nanofibra de acetato de celulosa (CA)	3540
Poliimida (PI) / polietersulfona (PES)	3565-1780
Tereftalato de polietileno (PET)	0,1-0,21 ml cm ⁻² s ⁻¹ a pH 4-8
Polisulfona (PSU) / poli [2,2 (m -fenileno) -5,,5'-dibencimidazol] (PBI)	355 L m ⁻² h ⁻¹
Cloruro de polivinilo (PVC) y polivinil formal (PVF)	52-323 L m ⁻² h ⁻¹ a 0.1MPa
Acetato de celulosa (CA) / polietilenglicol (PEG)	Máx.360 L m ⁻² h ⁻¹ a 0.05MPa
Aditivo de poliuretano hidrófilo (L2MM) / lámina plana de fluoruro de polivinilideno (PVDF)	Máx.130 L m ⁻² h ⁻¹
Derivados del acetato de celulosa	316-406 L m ⁻² h ⁻¹ 1 atm
Aditivo de poliuretano hidrófilo (L2MM) / lámina plana de fluoruro de polivinilideno (PVDF)	Máx.130 L m ⁻² h ⁻¹
Derivados del acetato de celulosa Polisulfona (PSU)	316-406 L m ⁻² h ⁻¹ 1 atm
Bigote de nanoquitina (NCW) / poli (fluoruro de vinilideno) (PVDF)	227,8 L m ⁻² h ⁻¹
Polisulfona (PSU)	392 L m ⁻² h ⁻¹
Poliacrílico ácido <i>co</i> -polyethylene glicolmetil éter metacrilato	7,5-8,9 L m ⁻² h ⁻¹
	0,794 L m ⁻² h ⁻¹
Nanofibra de acetato de celulosa (CA)	3540
Nanofiltración	
Poli (eti englicol) diglicidiléter (PEGDE) / poliamida	50-92 L m ⁻² h ⁻¹
Polisulfona (PSU)	Máx. 70 L m ⁻² h ⁻¹

1) Membranas cerámicas

Son un tipo de membranas artificiales hechas de materiales inorgánicos donde generalmente se usan los materiales de alta pureza (TABLA II). Las tecnologías de membranas han alcanzado un punto importante en el campo del medio ambiente en términos de reducción de la contaminación y reutilización del agua tratada; además de la purificación de agua cruda, agua contaminada con aceites o emulsiones y limpieza química. La morfología de la membrana se puede clasificar como uno de los principales parámetros que influyen en su rendimiento. Para comprender la morfología de la membrana, existen métodos y parámetros que se utilizan comúnmente para su caracterización. Por ejemplo, la distribución del tamaño de los poros, la rugosidad y el ángulo de contacto son algunos de ellos [12]. Algunos estudios llevados a cabo e implicaban procesos de extrusión directa o indirecta para obtener membranas (TABLA IV).

TABLA IV
MEMBRANAS CERÁMICAS FABRICADAS POR PROCESOS QUE REQUIEREN EXTRUSIÓN [3] [6] [13]
 [14]

Materiales Utilizados	Características Obtenidas	Técnica empleada	Autores
Alúmina	Probeta cuadrada de 0,6 mm de espesor. Modificación de superficie para rendimiento cruzado. Geometría Plana	Impresión 3D	Zhiyang Lyu y Tze Chiang
Arcilla de Kankara, aglomerante polimérico	Rendimientos de filtración de 120 mL/min a 0,5 bar Tamaño de poro de aproximadamente 3 µm Geometría plana Sinterización 1300°C	Impresión 3D	Lim Chin Hwa y M.B. Udaya,
Caolín	Rendimientos de filtración de 10 a 35 L/m ² h a 1 bar Tamaño de poro de aproximadamente 0,46 µm Geometría tubular Sinterización 1250°C	Extrusión Remoción de sílica libre en NaOH a 80°C	Mohsen Abbasi y Mohammad Reza Sebzari
Arcilla + Caolín + Carbonato de Calcio	Rendimiento de filtración de 586,04 L/m ² h bar Porosidad de 41,96% Tamaño de poro de 2,77 µm Flexión 3,3 MPa	Molienda y prensado uniaxial	Sergio Calvo

Una técnica que resulta viable para la fabricación de estas membranas, es la impresión 3D por extrusión o de tinta directa. Mediante esta técnica se tiene la ventaja de utilizar menos materias primas, mano de obra y energía [15], con relación a otras técnicas de conformado de los materiales cerámicos. La impresión 3D de materiales cerámicos, permite obtener piezas de formas complejas. Llevando las tecnologías de filtración por membrana cerámica en el modo de microfiltración o ultrafiltración. Además, el uso de membranas cerámicas de bajo costo proporciona una solución eficiente para tratar aguas crudas y/o residuales [6].

2) Membranas poliméricas

Las membranas poliméricas, son las más utilizadas en la actualidad en procesos de filtración ya que presentan un bajo costo y se pueden generar tamaños de poro de tamaño nanométrico. Estas membranas, pueden presentar respuestas adversas frente a algunos agentes químicos por lo que se

debe elegir un polímero particular para cada aplicación. Además, el efecto contaminante de los polímeros con baja reciclabilidad. El acetato de celulosa (CA), el poliacrilonitrilo (PAN), la poliimida, el policarbonato (PC), el polietileno (PE), el polipropileno (PP) y el politetrafluoroetileno (PTFE) son ejemplos comunes de membranas poliméricas [16]. En la TABLA III, se muestran los materiales poliméricos más empleados y sus rendimientos de filtración.

3) Membranas metálicas

En particular las membranas metálicas producidas se someten a un proceso de anodización, siendo este, otra tecnología de fabricación de membranas isoporosas que aprovecha el crecimiento de óxido poroso autoensamblado en películas delgadas metálicas (normalmente aluminio) mediante un voltaje apropiado en una solución de electrolito. Aparte de la selección limitada de materiales metálicos adecuados, la producción de grandes áreas de membrana isoporosa sin defectos sigue siendo un desafío debido a la fragilidad de los óxidos metálicos [11].

4) Membranas biológicas o biomiméticas

Son tipos de membranas producidas por los organismos vivientes pluricelulares, está compuesta por una estructura denominada bicapa de fosfolípidos. Además de los lípidos, también tienen componentes como las proteínas de membrana y los azúcares. En un solo lado de la bicapa están unidos a través de enlaces covalentes las azúcares con lípidos y proteínas.

Estas uniones, crean una barrera semipermeable que separa la célula del entorno que las rodea, así genera una permeabilidad selectiva controlando las sustancias que entran y salen, siendo un proceso natural muy importante para que exista la vida tal y como la conocemos [17][18].

Existe una literatura considerable sobre membranas biomiméticas o bioinspirada, que se centran en membranas obtener membranas biomiméticas basados en copolímero de bloque sólidos de lípidos y en acuaporina, membranas que tienen una potencial aplicación para procesos de desalinización [10].

B. Mecanismos de filtración de membranas

Generalmente, se emplean dos tipos de mecanismos de filtración para membranas cerámicas: filtración de flujo tangencial y filtración de flujo cruzado.

La filtración de flujo tangencial, también llamada *sin salida*. Se presenta cuando el flujo se aplica perpendicular a la superficie de la membrana. El fluido concentrado permea mientras que en la cara opuesta se acumulan las partículas de tamaños mayores a los poros de la membrana, esto genera comúnmente problemas de ensuciamiento y formación de torta.

La filtración de flujo cruzado se presenta cuando se aplica el flujo tangencialmente a la superficie de la membrana. El fluido concentrado permea y las partículas retenidas se acumulan en el extremo de la membrana, esto a su vez disminuye el ensuciamiento. En la Fig. 1, se muestran esquemáticamente los mecanismos de filtración.

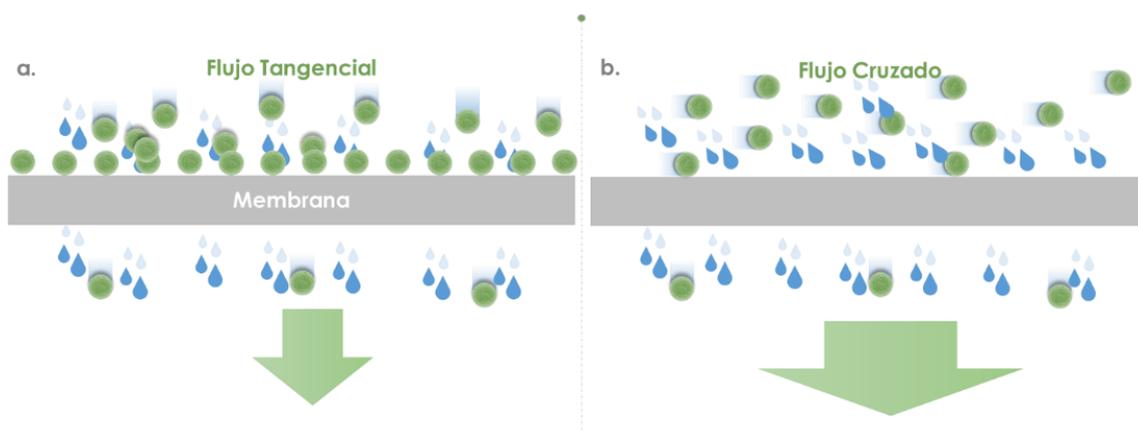


Fig. 1 Mecanismos de filtración, a. Flujo tangencial y b. Flujo cruzado [10]

C. Materias primas

1) Caolín

Es un mineral no renovable; es un silicato de aluminio hidratado, producto de la descomposición de rocas feldespáticas, principalmente. El término caolinita se deriva del chino Koa-ling, que significa “Cerro Alto”, nombre de la montaña de la que por vez primera se embarcó la caolinita a Europa para usos cerámicos, ha permitido desempeñarse en diferentes procesos de la industria cerámica debido a que su plasticidad es de baja a moderada. Otras propiedades importantes son su blancura, su inercia ante agentes químicos, aislante eléctrico, moldeable y de fácil extrusión;

resiste altas temperaturas, no es tóxico ni abrasivo y tiene elevada refractariedad y facilidad de dispersión. Es uno de los minerales arcillosos más importantes; su estructura y composición son fundamentales ya que controlan las propiedades físicas y químicas que son importantes en la determinación de sus numerosas aplicaciones industriales [19].

El caolín tiene múltiples aplicaciones, por eso para el desarrollo de este proyecto se hace necesario hablar de su uso en aplicaciones cerámicas; los cerámicos incluyen un amplio rango de productos en los cuales el caolín es utilizado. Estos incluyen vajillas, sanitarios, azulejo, porcelana eléctrica, cerámica y refractarios.

a) Composición química

Los minerales arcillosos del caolín son silicatos hidratados de aluminio de composición aproximada $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [20]. Generalmente, están compuestos de diversos óxidos, presentando mayor presencia de SiO_2 , seguido de Al_2O_3 , otros óxidos presentes, generalmente en porcentajes menores al 2% son óxidos de metales alcalinos como el Na_2O y K_2O , óxidos de metales alcalinotérreos como el CaO y MgO , óxidos de metales de transición como el Fe_2O_3 , MnO , TiO_2 y óxidos no metálicos como el P_2O_5 y el SO_3 . Además de estos óxidos, un caolín sin tratamientos térmicos está compuesto de sustancias orgánicas y moléculas de agua [21].

b) Composición mineralógica

El caolín es una arcilla que generalmente contiene minerales de tipo caolinita, halloysita, nacrita, ilita, dickita, acompañados por otros componentes denominados impurezas tales como cuarzo, feldespatos, micas, ferritas, entre otros [22].

La Fig. 2, muestra un difractograma a un caolín proveniente de la Unión, Antioquia [23].

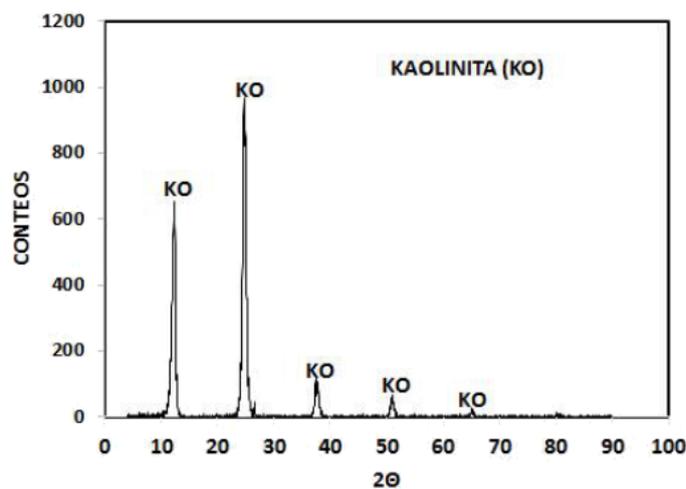


Fig. 2 DRX caolín proveniente de la Unión, Antioquia [23]

c) *Transformaciones de fase por efecto de la temperatura*

Este material cuando se somete a altas temperaturas, entre los 600 y 1200 °C, sufre transformaciones estructurales atribuidas a la deshidroxilación (o eliminación de grupos OH) de la estructura de la caolinita obteniéndose, aproximadamente a los 700 °C, el metacaolín ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$). Posteriormente, a temperaturas superiores se obtiene $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) [24]. La formación de la mullita es muy importante en la fabricación de membranas cerámicas porosas, debido a su excelente estabilidad a altas temperaturas, propiedades mecánicas, baja tasa de fluencia, bajo coeficiente de expansión térmica y baja conductividad térmica [25].

2) *Maltodextrina*

Es un polvo blanco hecho de maíz, arroz, almidón de papa o trigo, que para su obtención necesita un alto procesamiento. Para obtenerlo, primero se cocinan los almidones, luego se agregan ácidos o enzimas como el alfa-amilasa bacteriana termoestable para descomponerlos aún más. Finalmente, resulta un polvo blanco que es soluble en agua [26]. La presencia de este componente químico en la fabricación de una membrana cerámica, puede aportar a la formulación de una solución aglomerante a temperatura ambiente y al ser sometido a elevadas temperaturas, puede generar poros micrométricos interconectados que mejorarán significativamente su funcionalidad

[6]. La maltodextrina utilizada tenía fórmula molecular $C_{6n}H_{(10n+2)}O_{(5n+1)}$, es un suplemento a base de maíz con un perfil de polímero de longitud variables.

a) Síntesis de maltodextrina y usos

Las maltodextrinas comerciales típicas pueden combinar una hidrólisis de catálisis ácida seguida de una hidrólisis catalizada que genera un producto de baja higroscopicidad y alta solubilidad en agua. En la Fig. 3, se muestra un esquema de un proceso general para obtención de maltodextrina [27].



Fig. 3 Proceso general para obtención de Maltodextrina [Elaboración propia] [27].

Es utilizada principalmente en la industria alimenticia como fuente de energía para productos nutricionales, ayuda en los sabores de secado por pulverización u otros ingredientes, carga y dispersante para mezclas y condimentos secos.

D. Comportamiento reológico de suspensiones

El conocimiento de las propiedades reológicas de los fluidos (soluciones, suspensiones, emulsiones, entre otros) es de suma importancia debido a la relevancia industrial de comprender la estabilidad y compatibilidades de los materiales empleados, para garantizar una alta homogeneidad de la muestra y obtener una estabilidad y producto final óptimo con la textura y estructura requeridas para el propósito deseado [28].

En la industria, existe una amplia variedad de fluidos que se utilizan a diario y estos son sometidos a diferentes etapas de procesamiento y aplicación durante el desarrollo de un producto final óptimo. Durante la fabricación de un producto, la muestra de fluido se somete a una amplia gama de velocidades de cizallamiento que pueden afectar directamente la calidad del proceso o las propiedades

del producto. Por tanto, es fundamental conocer y controlar las propiedades reológicas y coloidales de los fluidos durante todo su ciclo de vida, desde su preparación hasta su conformación o aplicación final, para evitar problemas de aglomeración, atascos, falta de fluidez, homogeneización y productividad, entre otros. Aunque es habitual informar el comportamiento reológico de las suspensiones cerámicas enfatizando los valores medidos a la velocidad de cizallamiento que opera durante el conformado, la reología determina la eficiencia de cualquier otra etapa de procesamiento, incluida la molienda y mezcla, almacenamiento, bombeo, etc [28]. El estudio de la reología de la suspensión centra un punto de interés para la fabricación de membranas cerámicas ya que se debe preparar una tinta cerámica imprimible por el proceso de impresión 3D de tinta directa.

1) *Fluidos Newtonianos y no Newtonianos*

La reología estudia la deformación y el flujo de los materiales desde consistencia líquida hasta sólida. Si la relación entre el esfuerzo aplicado τ y la rapidez de deformación cortante $\dot{\gamma}$ es lineal, el fluido se denomina newtoniano. La siguiente relación define la viscosidad.

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde η se mide en cP, τ se mide en Pa y $\dot{\gamma}$ se mide en s^{-1} para el SI. La Ecuación 1 describe una relación que generalmente cumple en gases y fluidos homogéneos y se le conoce como *Ley de viscosidad de Newton*[29].

Algunos fluidos pueden presentar un comportamiento diferente al descrito anteriormente y se les conoce como fluidos no newtonianos, para su comprensión se debe combinar el estudio de la mecánica de fluidos newtonianos y la elasticidad de Hooke. La región que se comprende entre ellas corresponde a la deformación y flujo de todos los tipos de materiales pastosos y suspensiones. Es por esto que la Ecuación 1 se adapta de una manera más generalizada en donde η puede expresarse a su vez en función de τ_{xy} o de $\dot{\gamma}_{xy}$ indistintamente. Ver Ecuación 2 [30].

$$\tau_{xy} = -\eta \dot{\gamma}_{xy} \quad \text{Ecuación 2}$$

En las regiones donde η disminuye al aumentar la rapidez de deformación cortante, el comportamiento se denomina pseudoplástico y dilatante si η aumenta con dicho gradiente. En la Fig. 4, se muestra la relación entre el esfuerzo cortante y la rapidez de deformación. A los fluidos newtonianos se les asocia generalmente el modelo matemático de Bingham y a los pseudoplásticos y dilatantes se les asocia generalmente el modelo de Herschel Bulkley o de Ostwald – de Waele [29] [30].

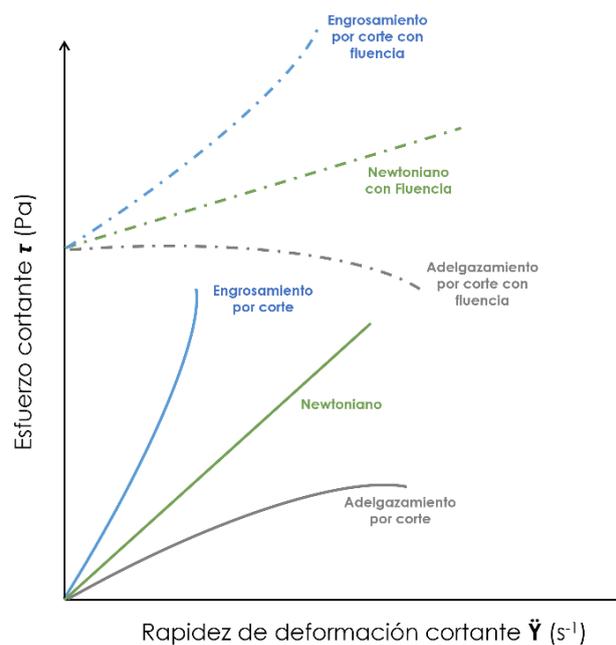


Fig. 4 Relación entre el esfuerzo cortante y la rapidez de deformación cortante [29],[30].

2) Instrumentos de medición

Se cuentan con diferentes instrumentos y equipos que satisfacen la necesidad de cuantificar la viscosidad, la tasa de corte, el esfuerzo cortante, el torque y hasta la fluencia de un fluido de baja o alta concentración en un estado estacionario. En el estudio de suspensiones y pastas cerámicas, se utilizan generalmente, la Copa Ford y los reómetros rotacionales a los cuales se les varían sus geometrías.

En este estudio, se empleó reometría rotacional de placas paralelas, debido a la alta concentración de sólidos en las suspensiones y a la necesidad de obtener curvas de flujo para interpretar el comportamiento de estas.

Copa Ford

Es un instrumento que se emplea para medir la viscosidad cinemática de fluidos de baja a mediana concentración.

El procedimiento consiste en medir el tiempo que necesita una muestra para fluir completamente por el orificio de la Copa, generando una relación lineal entre el tiempo y la viscosidad cinemática con unidades de Cst en el SI que está estandarizada bajo la norma ASTM 1200 [31] y que su pendiente varía según el orificio de la Copa. En la Fig. 5, se muestra un montaje para realizar el ensayo y los diámetros con que se fabrican generalmente las Copas. Cabe resaltar, que este instrumento es muy empleado en la industria para realizar pruebas de control de calidad de suspensiones como engobes y esmaltes.



Fig. 5 Montaje para análisis por Cofa Ford y diámetros de salida normalizados

Reómetros rotacionales

Se emplean para determinar la viscosidad de los fluidos que no dependen exclusivamente de la temperatura y la presión. El comportamiento de suspensiones y pastas cerámicas que tienen comportamientos no newtonianos se puede estudiar principalmente por reómetros rotaciones con geometrías de cono y plato y de placas paralelas [32]. Ver Fig. 6.

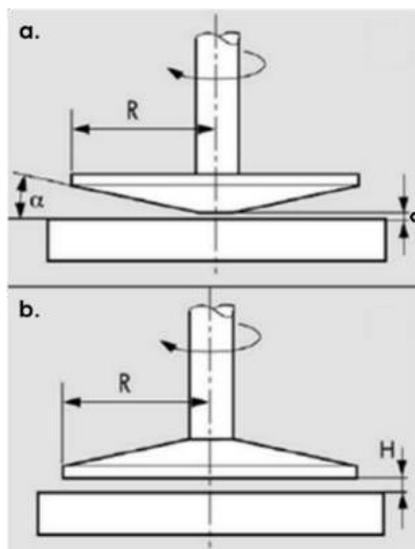


Fig. 6 Geometrías empleadas en reometría rotacional a. cono y plato (α = ángulo de cono, R = radio de la base del cono y a =apertura del gap) y b. placas paralelas (R =radio de la placa y H = gap) [33]

3) Modelos matemáticos

Modelo de Bingham

$$\tau_{xy} = -\eta \dot{\gamma}_{xy} \pm \tau_0 \quad \text{si } |\tau_{xy}| > \tau_0 \quad \text{Ecuación 3}$$

A los fluidos que cumplen con la anterior ecuación, se les denomina plástico de Bingham, el fluido permanece rígido mientras el esfuerzo cortante es menor de un valor determinado de τ_0 , por encima de este valor el fluido se comporta de manera newtoniana. Si el valor de $\tau_0=0$, quiere decir que es un fluido newtoniano [30].

Herschel Bulkley

$$\tau_{xy} = -m \dot{\gamma}_{xy}^n \pm \tau_0 \quad \text{Ecuación 4}$$

La Ecuación 4, también conocida como *Ley potencia*. Para $n=1$ se transforma en la *Ley de la viscosidad de Newton* siendo $m= \eta$; por consiguiente la desviación del valor de n con respecto a la unidad es una medida del grado de desviación del comportamiento newtoniano, cuando $n<1$ el comportamiento es pseudoplástico, mientras que para valores de $n>1$ es dilatante [30].

E. Impresión 3D- Extrusión

La tecnología de fabricación aditiva, también conocida como impresión 3D, se ha desarrollado rápidamente para la formación y fabricación de piezas metálicas, poliméricas y cerámicas de formas complejas. En comparación con los métodos de formación tradicionales de producción de materiales cerámicos funcionales, la impresión 3D se considera adecuada para fabricar piezas de cerámica con geometrías 3D complejas, incluidos cerramientos huecos o voladizos. Tiene muchas ventajas como lo son la alta precisión, ciclo de desarrollo corto, bajo costo de fabricación, menos desperdicio de material y libertad de diseño ilimitada [34]. La impresión 3D es una tecnología que permite fabricar una pieza a través del software de diseño asistido computarizado (CAD), por lo que brinda una mayor flexibilidad a las posibilidades de diseño [35]. La tecnología de impresión 3D - Extrusión se adapta para producir una membrana cerámica porosa de bajo costo y flexible para producir diferentes formas de membrana que permiten ser aplicadas en diferentes aplicaciones de sistemas de tratamiento de agua.

El sistema comprende una cama plano-paralela en la cual se deposita el material impreso, con ayuda de un movimiento triaxial de un extrusor que está soportado por un andamio y en el cual actúa simultáneamente un pistón para hacer fluir el material hacia la cama.

1) *Parámetros*

Para controlar el proceso de impresión 3D, generalmente se emplean software que están estandarizados para materiales poliméricos, la mayoría de estos softwares permiten modificar los parámetros y así poder migrar hacia la impresión de materiales cerámicos (TABLA V). Los parámetros posteriormente descritos, hacen parte del software Simplify 3D que tiene una alta compatibilidad con la impresora Tinkclass usada en esta investigación.

TABLA V
DESCRIPCIÓN DE PARÁMETROS

Parámetro	Descripción
Extrusion Multiplier	Permite controlar la velocidad a la cual el pistón del extrusor se mueve.
Extrusion width (mm)	Controla el tamaño del hilo midiéndolo horizontalmente, depende si el fluido extruido se ensancha o encoge inmediatamente después de la extrusión.
Nozzle Diameter (mm)	Hace referencia al tamaño del diámetro por el cuál extruye el fluido
Retraction distance (mm)	Es la distancia que se retrae el pistón del extrusor cuando iniciará una nueva capa
outline/perimeter shells	Corresponde a la cantidad de contornos antes de empezar con la impresión de la pieza diseñada (ayuda a purgar y generar un flujo constante)
Default Printing speed (mm/s)	Es la velocidad general del proceso de impresión
x/y Axis movement speed (mm/s)	Son las velocidades de movimiento de la cama en el eje X y Y
Z axis movement speed (mm/s)	Es la velocidad de movimiento del eje Z
Outline underspeed (%)	Es el porcentaje de velocidad a la cual se realiza el outline/perimeter shells, tomando de referencia la velocidad general del proceso
Solid Infill Underspeed	Es el porcentaje de velocidad a la cual se realiza el relleno de la pieza, tomando de referencia la velocidad general del proceso
infill porcentaje (%)	Es el porcentaje de macizidad que tendrá la pieza final

F. Ensuciamiento de membranas cerámicas

El ensuciamiento que se presenta en las membranas cerámicas, es un fenómeno normal en los sistemas de filtración. Las aguas residuales, aguas lluvias, aguas contaminadas y aguas emulsionadas contienen partículas, partículas coloidales, microorganismos y patógenos que pueden adsorberse y/o depositarse generando bloqueo de los poros y asimismo contribuyen a la disminución del flujo permeado [36].

1) Tipos de ensuciamiento

Generalmente, la suciedad de las membranas cerámicas es causada por:

1. Carbonatos, sulfatos y/o silicatos.
2. Óxidos metálicos de hierro, manganeso, aluminio, potasio, entre otros.

3. Material orgánico.
4. Material biológico (crecimiento de bacterias, moho y hongos).

Los dos primeros grupos mencionados, corresponden a partículas sólidas que generalmente presentan tamaños entre 2-50 μm , generalmente estas partículas son insolubles o poco solubles en agua, que cuando están presentes en altas concentraciones, generan un rechazo y se acumulan sobre la superficie de la membrana, generando usualmente bloqueo parcial o completo de poros [36] [37].

El ensuciamiento por material orgánico o biológico, se debe a una acumulación de los mismos, este material se acumula en la superficie de la membrana formando una capa biodegradable.

Estos mecánicos de ensuciamiento pueden ser **reversibles** o **irreversibles**. Se denomina reversible a las partículas que se depositan sobre las membranas y pueden ser removidas fácilmente de ellas, el ensuciamiento irreversible es ocasionado por las partículas de menor tamaño que los poros presentes y se incrustan en la red porosa generando disminución de flujo, aunque se denomina irreversible, estas partículas se pueden eliminar a través de un baño de un ultrasonido o empleando agentes químicos adecuados [37].

2) *Mecanismos de ensuciamiento*

Por la disimilitud composicional y morfológica de los diferentes agentes ensuciadores de membrana se pueden presentar cuatro mecanismos de ensuciamiento (i) bloqueo completo de poros, (ii) bloqueo parcial de poros, (iii) reducción de poros y (iv) formación de revoques de filtración o tortas [37].

En la Fig. 7, se muestra esquemáticamente los mecanismos de ensuciamiento de membranas cerámicas.

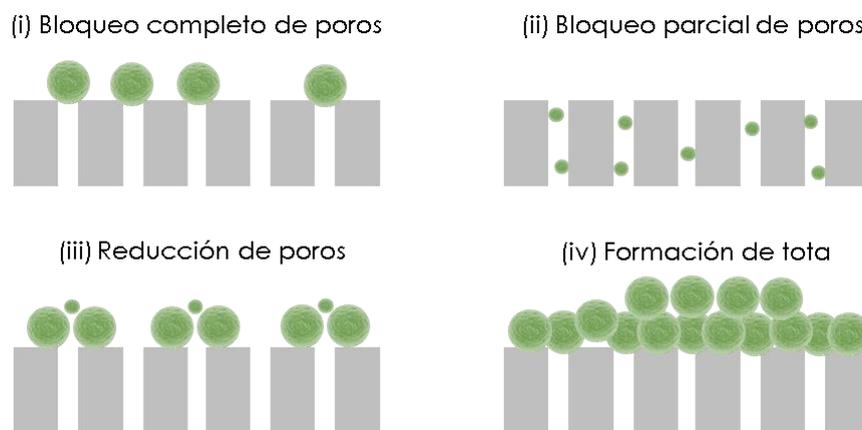


Fig. 7 Mecanismos de ensuciamiento en membranas cerámicas [modificado de 37].

3) Modelos para evaluación de membranas cerámicas

La contaminación del agua es producida principalmente por vertimiento de aguas servidas, basura, relaves mineros y productos químicos. En estas condiciones el ciclo del agua ya no tiene la capacidad suficiente para generarse agua limpia, por ello, se requieren diversos procesos para desinfectarla y hacerla apta para consumo humano. La complejidad de los procesos que constituyen el tratamiento del agua va a depender de las características del agua superficial que se va a tratar; por este motivo, es necesario preservar la calidad del agua desde la fuente para evitar no solo costos ecológicos y sociales sino también económicos. La evaluación continua de la calidad del agua comprende las siguientes fases: fuente, tratamiento, almacenamiento y distribución a la población [38].

En el proceso de evaluación de una membrana cerámica es necesario evaluar su ensuciamiento y la capacidad de permitir el flujo del agua a través de su estructura porosa, el Modelo de Hermia permite evaluar el ensuciamiento y la Ley de Darcy permite evaluar el flujo de agua cruda a través de una membrana cerámica [13].

a) Modelo de Hermia

El modelo de Hermia es ideal para evaluar el mecanismo de ensuciamiento de las membranas cerámicas sometidos a un proceso de filtración con presión constante. Este modelo tiene como ecuación general:

$$\frac{d^2t}{dV^2} = K \left(\frac{dt}{dV}\right)^n \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde t es el tiempo de filtración, V es el volumen filtrado, K es la constante de Hermia y n es la constante característica del modelo. El valor de la constante del modelo característico (n) depende del tipo de mecanismo de ensuciamiento, es así como por Hermia distinguió cuatro tipos diferentes de ensuciamiento denominados bloqueo completo ($n=2$), bloqueo intermedio ($n=1$), bloqueo estándar ($n=3/2$) y formación de capa de gel ($n=0$).

Una de las principales ventajas de los modelos desarrollados por Hermia es el significado físico de sus coeficientes fenomenológicos, ya que permiten una comprensión más profunda de los mecanismos de incrustación que tienen lugar en la superficie de la membrana y / o en el interior de sus poros [39].

b) Ley de Darcy

La ley de Darcy es una ecuación constitutiva derivada fenomenológicamente que describe el flujo de un fluido a través de un medio poroso. Es análoga a la ley de Fourier en el campo de la conducción de calor, la ley de Ohm en el campo de las redes eléctricas, o la ley de Fick en la teoría de la difusión. Una aplicación de la ley de Darcy es que el agua fluya a través de un acuífero [27]. La ecuación general de la ley de Darcy se presenta a continuación:

$$Q = -kA \frac{(P_b - P_a)}{\mu L} \quad \text{Ecuación 6}$$

La descarga total Q tiene unidades de volumen por tiempo, por ejemplo, A es el área de la sección transversal del flujo, la caída de presión total (P_a), todo dividido por la viscosidad, μ (P_a), y la longitud L sobre la que la caída de presión tiene lugar. El signo negativo es necesario porque el fluido fluye de alta presión a baja presión. La correcta interpretación de esta Ley, dará una idea clara de cómo fluye el agua a través de la membrana.

G. Purificación de agua cruda apta para el consumo humano

Para poder abastecer poblaciones a través de un sistema de captación de agua cruda que es el sistema más comúnmente usado en poblaciones que cuentan con el paso de una quebrada, río o cualquier tipo de afluente hídrico, se debe llevar a cabo un sistema de purificación de agua, comúnmente conocido como *potabilización* [40].

Posteriormente al proceso de captación, al agua cruda se le realizan un conjunto de tratamientos que permiten obtener un agua apta para el consumo humano y permita ser ingerida con garantía de calidad. Estos tratamientos, comprenden una serie de procesos químicos y físicos diseñados para eliminar partículas minerales, materias orgánicas y contaminantes biológicas que pueden estar presentes en las aguas crudas [41].

V. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

A continuación, se presenta de manera detallada el procedimiento experimental que se llevó a cabo para para obtener una membrana cerámica y evaluar su funcionalidad en el procesamiento de purificación de agua cruda.

A. Revisión bibliográfica

Durante todo el desarrollo del proyecto se realizó una búsqueda bibliográfica para recopilar información útil que permitiese dar cumplimiento a los objetivos propuestos de manera adecuada, contribuyendo a tener claros los procedimientos a realizar y a posibles explicaciones de los resultados obtenidos. En la Fig. 8, se muestra el procedimiento que se llevó a cabo.



Fig. 8 Metodología propuesta para la elaboración de una membrana por impresión 3D. [Elaboración propia]

B. Caracterización de las materias primas

Las materias primas utilizadas para concebir una membrana cerámica fueron tres: un caolín de referencia comercial (**caolín A**), un caolín de yacimiento con un tratamiento de separación intermedio (**caolín B**) y maltodextrina (**M**) en polvo sintetizada por la empresa por MICKENNA GROUP S.A.S; las tres materias primas fueron adquiridas en empresas colombianas.

Para realizar el muestreo se utilizó el método manual de cono y cuarteo (ASTM C702), esparciendo el material sobre papel craft de manera uniforme y verificando que la muestra no estuviera húmeda. Posteriormente, se tomaron dos esquinas contrarias del papel y se empezó a mezclar la muestra, esto

se repitió tres veces por cada esquina, después de mezclar, se aplanó y se dividió en cuatro partes iguales. Finalmente, se retiraron dos cuartos opuestos de la muestra para el análisis. Este procedimiento se realizó con el fin de obtener una adecuada homogenización para garantizar que en cada uno de los cuartos exista una distribución de tamaño de partícula homogénea. Las materias primas, se tamizaron a través de un tamiz N° 200 de la serie Tyler para realizarles los análisis respectivos. La Fig. 9, corresponde a una fotografía las materias primas empleadas.

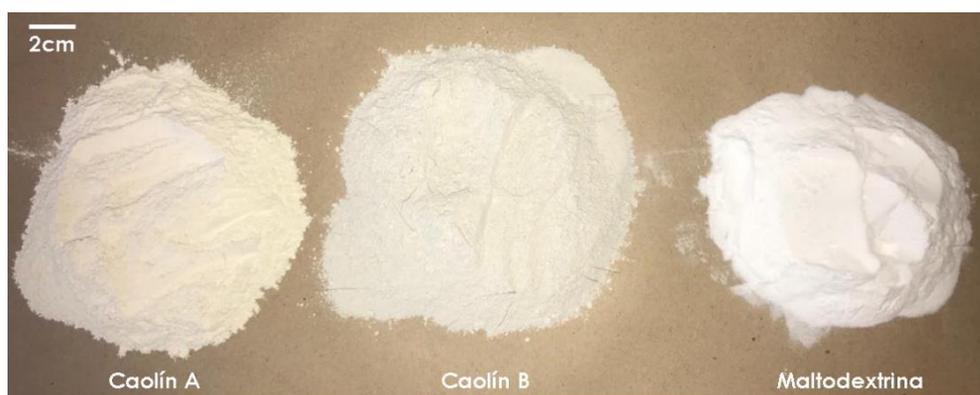


Fig. 9 Materias primas utilizadas para diseñar suspensiones.

1) Mineralogía de los caolines

Para conocer la mineralogía de ambos caolines se le realizó a cada uno una Difracción de Rayos X (DRX) en un Difractómetro de Rayos XPert PANalytical Empyrean Serie II - Alpha1, Modelo 2012 con ángulo 2θ , una apertura de 4° a 90° , 0.02° de paso y fuente de Cobalto.

2) Degradación de la Maltodextrina

La prueba de degradación consistió en una prueba cualitativa en una estufa de calentamiento, donde se introdujo muestra de Maltodextrina sobre un vidrio de reloj y se visualizó su comportamiento en un rango de temperaturas entre 90 y 240°C .

3) Distribución de Tamaño de partícula

El ensayo de distribución de tamaño de partícula se realizó en el laboratorio de Procesos Físicoquímicos Aplicados (PFA) en el equipo Master Sizer 2000 E. Una cantidad de muestra de 20 g de caolín seco, se disolvió en agua desionizada y se estimó la distribución de tamaño de

partícula mediante difracción láser realizando 5 mediciones a la misma muestra y superponiendo datos en el software del equipo que arrojó un promedio de distribución de tamaño de partícula.

C. Diseño de suspensiones

Para preparar las pastas/suspensiones, se emplearon partículas de caolín pasantes por un tamiz malla N° 200 de la serie Tyler (-200) [6] y partículas de maltodextrina pasantes por un tamiz malla N° 325 de la serie Tyler (-325).

Para el caolín A, se realizaron variaciones de maltodextrina con tres niveles 2%, 5% y 7% en peso; agua desionizada con tres niveles 37%, 41% y 47% en peso, el porcentaje restante para completar un 100% fue de caolín A. Todas las mezclas se homogenizaron con ayuda de un agitador mecánico STIRRER DSL a 400 rpm durante 30 min. Se realizó un diseño de las pastas/suspensiones a base del caolín A y se le designó una nominación (TABLA VI).

TABLA II

*DISEÑO EXPERIMENTAL PARA EVALUACIÓN CUALITATIVA DE PASTAS/SUSPENSIONES A BASE
 DEL CAOLÍN A (% en peso)*

Denominación	Maltodextrina	Agua	Caolín
A1	2%	37%	61%
A2	2%	41%	57%
A3	2%	47%	51%
A4	5%	37%	58%
A5	5%	41%	55%
A6	5%	47%	48%
A7	7%	37%	56%
A8	7%	41%	53%
A9	7%	47%	46%

Para el caolín B, se realizaron variaciones de maltodextrina con tres niveles 2%, 6% y 12% en peso; agua desionizada con tres niveles 35%, 38% y 44% en peso, el porcentaje restante para completar un 100% fue de caolín B. Todas las mezclas se homogenizaron con ayuda del mismo agitador mecánico a 400 rpm durante 30 min. Se realizó un diseño de las pastas/suspensiones a base del caolín B y se le designó una nominación (TABLA VII).

TABLA VII
DISEÑO EXPERIMENTAL PARA EVALUACIÓN CUALITATIVA DE PASTAS/SUSPENSIONES A BASE
DEL CAOLÍN B (% en peso)

Denominación	Maltodextrina	Agua	Caolín
B1	2%	35%	63%
B2	2%	38%	58%
B3	2%	44%	54%
B4	6%	35%	59%
B5	6%	38%	56%
B6	6%	44%	50%
B7	11%	35%	54%
B8	11%	38%	51%
B9	11%	44%	55%

A cada pasta/suspensión, se le realizó una prueba de cohesión cualitativa a través de una jeringa con capacidad de 5 mL y una boquilla de salida de 2 mm de diámetro. El depósito se realizó sobre vidrios de reloj y se dejó sobre estos durante una hora; con el fin de evaluar la consistencia y obtener la mejor relación de agua/caolín (A/C).

D. Reología y pruebas de inyección

La reología de cada una de las pastas/suspensiones (de ahora en adelante dominadas *tintas cerámicas*) seleccionadas a partir de los resultados del inciso C. (**A1, A4 A7, B1, B4 y B7**), se evaluó por reometría rotacional, en un reómetro Anton Parr MCR 92 utilizando tasas de cizalla de 1.0 s^{-1} ; se realizó un ascenso entre $1-100 \text{ s}^{-1}$, un sostenimiento de 15 seg en 100 s^{-1} y finalmente, un descenso entre $100-1 \text{ s}^{-1}$ [33]. Para el ensayo se empleó el método de geometría de placas paralelas de 4 mm y un gap de $1400 \mu\text{m}$. Cada tinta, se evaluó por triplicado y se analizaron los resultados obtenidos en el software OrigiPro64, este software permitió hacer modelaciones matemáticas que ayudaron a comprender e interpretar a través de curvas de flujo el comportamiento reológico y la influencia de la adición de maltodextrina [6].

Adicionalmente, se realizaron pruebas de inyectabilidad, con el fin de determinar de manera cualitativa y cuantitativa qué tan inyectables eran. Este ensayo, se define según la Ecuación 7, como el porcentaje de masa extruida en relación con la masa de pasta o tinta inicial [42].

$$Iny\% = \frac{w_f - w_i}{w_f - w_a} * 100 \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde Iny% es el porcentaje de inyectabilidad, w_e es el peso de la jeringa vacía, w_f es el peso de la jeringa llena de tinta y w_a es el peso de la jeringa después de la prueba de inyectabilidad.

El ensayo se adaptó a partir de los lineamiento propuestos en el artículo de *Maazous et al* [42]. Se empleó una máquina de ensayos universales Shimadzu AGS X de 50kN a una velocidad de ensayo de 15 mm/min en la cual se adaptó un dispositivo que permitió el fácil manejo de la jeringa con capacidad de 5mL durante la extrusión como se muestra en la Fig. 10. Este ensayo se evaluó por triplicado para cada tinta con un tiempo de aplicación de ensayo de un minuto.

El proceso anterior se realizó nuevamente a cada tinta sin límite de tiempo, hasta conseguir la falla del émbolo de la jeringa y analizar la cantidad de partículas que no fluyen por efecto de la separación de fases.



Fig. 10 Dispositivo adaptado a la máquina de ensayos universales para realizar pruebas de inyectabilidad.

E. Impresión 3D

El proceso de impresión 3D por tinta directa se realizó en una impresora TINKLAS 2.0 modificada para cerámicos empleando una boquilla de 1mm de diámetro. Todo el proceso fue asistido por el software Simplify3D que permitió realizar la variación de parámetros. La Fig. 11, corresponde una fotografía del montaje realizado para el proceso de impresión 3D.

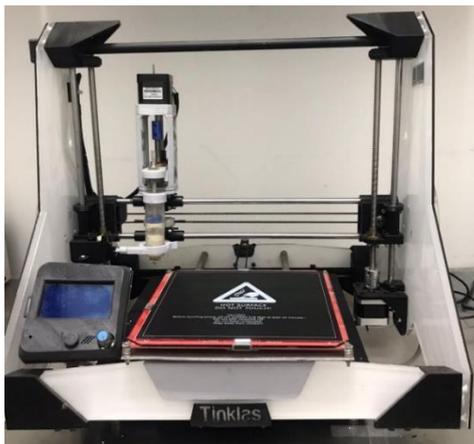


Fig. 11 Impresora Tinklass 2.0 adaptada para extruir materiales cerámicos.

En el proceso de impresión, se emplearon cuatro superficies de características diferentes con el fin de obtener la mejor resolución y calidad de pieza tanto el proceso de impresión como en el proceso de desmoldeo y secado en verde de la pieza. Las superficies evaluadas fueron:

1. Vidrio liso.
2. Vidrio corrugado.
3. Papel filtro ADVANTEC ®.
4. Placa de yeso de 4mm de espesor.

En la Fig. 12, se muestran las diferentes superficies empleadas en el proceso de impresión.



Fig. 12 Superficies empleadas, de izquierda a derecha a. vidrio liso, b. vidrio corrugado, c. papel filtro y d. placa de yeso.

1) Diseño del CAD

El CAD se diseñó a través del software Solid Edge V18 se muestra en la Fig. 13, las dimensiones diseñadas para la membrana fueron de 50,8 mm de diámetro y 4 mm de espesor.

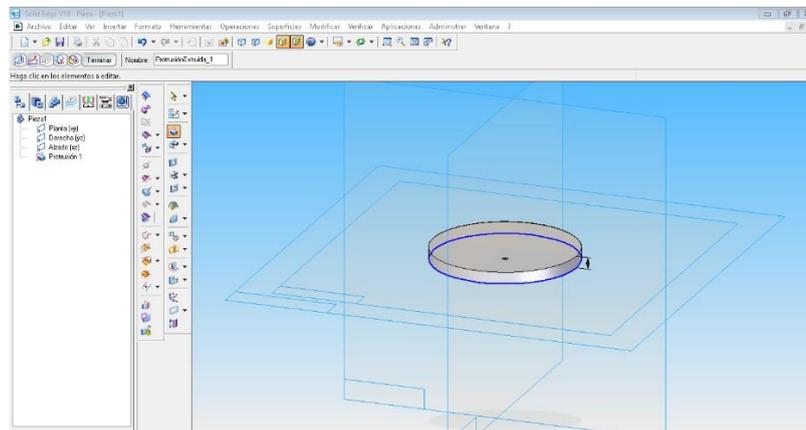


Fig. 13 Diseño CAD de la membrana cerámica.

Posteriormente se introdujo el archivo .stl generado por el CAD en el software Simplify 3D, a través del cual se sistematizó el proceso controlando parámetros y realizando simulaciones del proceso de impresión. En la Fig. 14, se muestra una simulación de impresión de membrana de geometría plana.

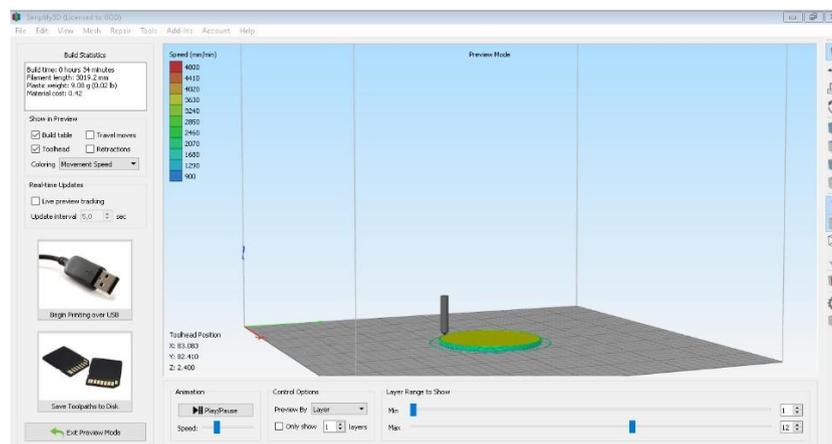


Fig. 14 Simulación y parametrización Software Simplify 3D.

2) Parametrización

Como se ha mencionado anteriormente, el software Simplify 3D permitió realizar el control de parámetros, después de realizar varios pre ensayos, se establecieron 10 procesos de impresión, realizando diferentes variaciones de parámetros. Los rangos de valores empleados por cada

parámetro en la variación de procesos (TABLA VIII), permitieron adecuar condiciones correctas de impresión asociadas a cada tinta cerámica.

TABLA VIII
RANGO DE VARIACIÓN DE PARÁMETROS PARA CREAR DIFERENTES PROCESOS

Parámetro	Rango
Extrusion Multiplier	0,02-0,1
Extrusion width (mm)	0,9-1,2
Nozzle Diameter (mm)*	1
Top solid layers	0-2
Retraction distance (mm)	1-5
Bottom solid layers	0-1
outline/perimeter shells	2
Default Printing speed (mm/s)	10 – 40
x/y Axis movement speed (mm/s)	10 – 40
Z axis movement speed (mm/s)	10 – 40
Outline underspeed (%)	50-60
Solid Infill Underspeed	85 – 100
infill porcentaje (%)	85 – 100

*Valor fijo debido al diámetro de la boquilla.

F. Sinterización de los caolines

Los procesos de sinterización de las piezas conformadas por las diferentes tintas cerámicas seleccionadas a partir del inciso D. (**A7, B1, B4 y B7**), se llevaron a cabo en un horno LINDBERG BLUE/M con un alcance de temperatura de hasta 1200°C. Además, se realizó una calibración del horno con anillos de referencia comercial FERRO®.

A la tinta cerámica A7, se le realizaron dos procesos de sinterización con temperaturas máximas de 1300 y 1400 °C en un horno para cerámicos con un alcance de temperatura de hasta 1600°C con el fin de evaluar su temperatura de inicio de sinterización. En la Fig. 15, se muestra el tratamiento térmico realizado para las tintas cerámicas A7, B1, B4 y B7 en el horno de 1200°C y se muestran los dos tratamientos térmicos realizados para la tinta cerámica A7 en el horno de 1600°C. Estos dos tratamientos térmicos se plantearon a partir de la diferente naturaleza de los caolines empleados, ya que el caolín A, no presentó inicios de sinterización a 1100°C y la pieza se desmoronaba al tacto.

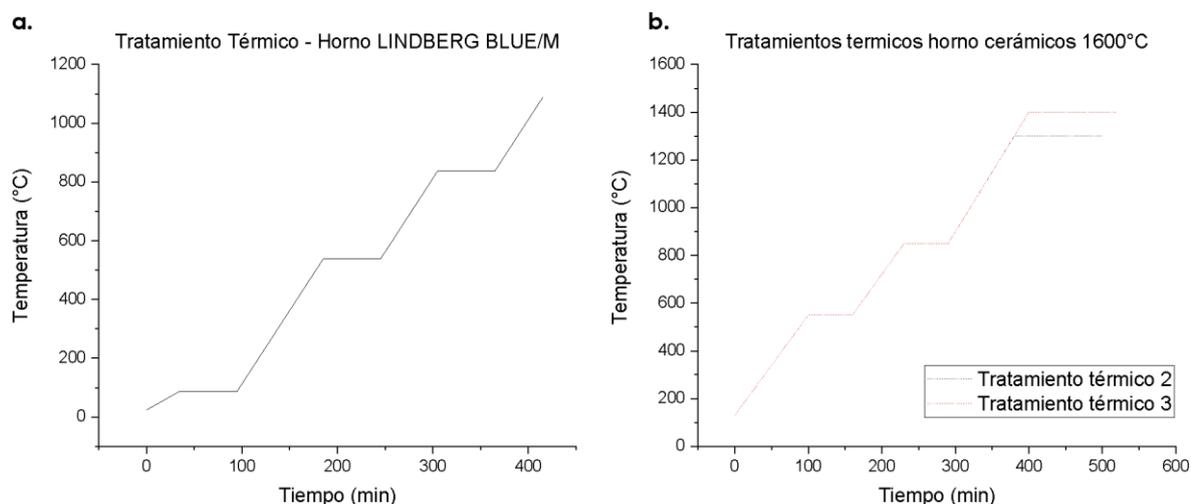


Fig. 15 Tratamientos térmicos realizados a las diferentes tintas cerámicas; a. Tintas A7, B1, B4 y B7 y b. Tinta A7.

Debido a las elevadas temperaturas a las que se debía trabajar el caolín A, para obtener sinterización, se descartó y las membranas elaboradas se concibieron a partir del caolín B.

G. Caracterización de la membrana

Las membranas fabricadas a partir de las tintas B1, B4 y B7, se caracterizaron mediante difracción de rayos X con el fin de conocer el cambio de fases debido al tratamiento térmico, su morfología se caracterizó mediante microscopía electrónica de barrido y se realizó un análisis de imagen con ayuda del software ImageJ, las propiedades mecánicas se evaluaron mediante pruebas de flexión a tres puntos obteniéndose el módulo de ruptura. La porosidad y la densidad real se midieron mediante una prueba de infiltración de Helio. También, se evaluó la porosidad relativa, densidad relativa, densidad aparente y absorción utilizando un kit de densidad o principio de Arquímedes bajo la norma NTC-4321-3: 2021. Finalmente, se realizó una prueba de degradación a la membrana. En los ítems siguientes se detallan mejor los procedimientos y equipos para las pruebas.

Para evaluar la funcionalidad del filtro, se realizó un montaje casero en el cual se midió la permeabilidad y se evaluó el ensuciamiento cualitativo. Al producto filtrado, se le realizaron mediciones de sólidos suspendidos totales, E. Coli y coliformes para evaluar el rendimiento de la membrana.

1) Difracción de rayos X

Para conocer la mineralogía del caolín B sinterizado, se realizó una Difracción de Rayos X (DRX) en un Difractómetro de Rayos XPert PANalytical Empyrean Serie II - Alpha1, Modelo 2012 con ángulo 2θ , una apertura de 4° a 90° ; $0,02^\circ$ de paso y fuente de Cobalto.

2) *Microscopia electrónica de barrido*

Para caracterizar la morfología de las membranas, verificar la interconexión de poro, el tamaño de los mismos y visualizar otros detalles como grietas y/o límites de grano se observó mediante microscopia electrónica de barrido, en un microscopio JEOL-JSM 6490LV de alto vacío.

3) *Pruebas de Flexión*

Se empleó una máquina de ensayos universales Shimadzu AGS X de 50kN a una velocidad de ensayo de 1 mm/min, las probetas se fabricaron y se calibraron siguiendo los lineamientos establecidos en la norma ASTM C67/C67M-20. Las probetas fueron diseñadas en el software Solid Edge V18, asistidas por el software Simplify 3D e impresas en la impresora Tinkclass 2.0. Las probetas fueron sometidas al tratamiento térmico especificado en la *Fig. 15 a*.

En la *Fig. 16*, se muestra el montaje empleado para realizar el ensayo. Las probetas tenían dimensiones de ± 42 mm de largo, 7,8 mm de ancho y 11 mm de altura. Se trabajó con una longitud calibrada de 30 mm. La Ecuación 8, fue la empleada para definir el módulo de ruptura bajo un ensayo de flexión a tres puntos.

$$\sigma_{rup} = \frac{3FL}{2bd^2} \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde, F corresponde a la fuerza máxima que resistió cada probeta en el ensayo de flexión a tres puntos, L, b y d corresponden al largo, ancho y alto de las probetas respectivamente.

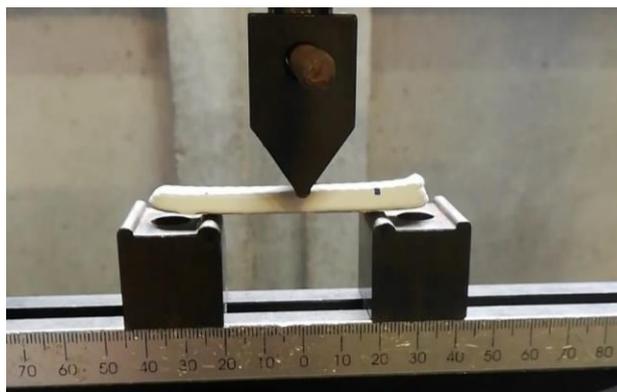


Fig. 16 Montaje empleado en la prueba de flexión a tres puntos.

4) Pruebas de porosidad efectiva y densidad real con Helio

Se realizaron en un equipo Helium, en el cual se realizó una calibración de celda vacía y posteriormente se introdujeron probetas de 4 mm de diámetro y 5 cm de largo. Este ensayo se basa en la Ley de Boyle realizando una infiltración de Helio a través de la red porosa. La Ecuación 9, se empleó para calcular la porosidad efectiva de las probetas.

$$\%Porosidad = \left(1 - \frac{\rho_{real}}{\rho_{aparente}}\right) \times 100 \quad \text{Ecuación 9}$$

La densidad aparente se determinó por medio del principio de Arquímedes.

5) Aplicación de la norma NTC-4321-3: 2021

La aplicación de la norma NTC-4321-3: 2021, sirvió para el análisis de absorción de agua, porosidad aparente, densidad relativa aparente y densidad aparente. Para llevar a cabo la aplicación de la norma se utilizó un kit de densidad Sartorius YDK 01 y una balanza analítica Sartorius CP324 S con precisión de seis decimales.

Para obtener la medición de absorción de agua, se empleó la técnica de Arquímedes, se halló también la porosidad aparente definida en la norma como la relación del volumen de los poros abiertos de la pieza en porcentaje, ensayado a su volumen exterior. Así mismo, se calcula la densidad aparente que se expresa como la relación entre la masa seca dividido el volumen exterior, incluyendo los poros en g/cm^3 . Las Ecuaciones 10, 11, 12, 13, 14, 15 y 16; detallan los cálculos realizados para obtener las diferentes características.

Absorción de agua

En principio, se asumió que 1 cm³ de agua pesaba 1 g, se calculó entonces con la Ecuación 10 la absorción de agua E_v .

$$E_v = \left(\frac{m_2 - m_1}{m_1} \right) \times 100 \quad \text{Ecuación 10}$$

Donde, m_1 es la masa de la membrana seca y m_2 es la masa de la membrana impregnada por inmersión.

Porosidad aparente

$$P = \left(\frac{m_2 - m_1}{V} \right) \times 100 \quad \text{Ecuación 11}$$

Donde, V es el volumen externo, expresado en centímetros cúbicos y se calcula así:

$$V = m_2 - m_3 \quad \text{Ecuación 12}$$

Donde, m_3 es la masa de la membrana suspendida impregnada por inmersión.

Para calcular el volumen de poros abiertos V_0 y el volumen de la porción impermeable V_1 , expresados en centímetro cúbicos, se emplearon la Ecuación 13 y la Ecuación 14 respectivamente.

$$V_0 = m_2 - m_1 \quad \text{Ecuación 13}$$

$$V_1 = m_1 - m_3 \quad \text{Ecuación 14}$$

Densidad relativa aparente

La densidad relativa aparente T , de la porción impermeable de las membranas analizadas, se calcularon a partir de la Ecuación 15.

$$T = \frac{m_1 - m_3}{m_1} \quad \text{Ecuación 15}$$

Densidad aparente

La densidad aparente B , expresada en gramos por centímetro cúbico, de la membrana, es el cociente de su masa seca dividida por el volumen exterior, incluyendo poros. La densidad aparente se calculó usando la Ecuación 16.

$$T = \frac{m_1}{V} \quad \text{Ecuación 16}$$

6) Pruebas de degradación de membrana

Con el fin de conocer el desempeño de la membrana en diferentes ambientes químicos, se prepararon dos soluciones, una con un ambiente muy básico a partir de hidróxido de sodio obteniéndose un pH de 13,04 y otra con un ambiente muy ácido a partir de ácido sulfúrico obteniéndose un pH de 2,06 [14]. En cada solución se sumergió una membrana y se evaluó el cambio de peso durante 7 días. La calibración del pH se realizó un en pHmetro METTLER TOLEDO MP 220, en la Fig. 17, se muestra el montaje realizado.



Fig. 17 Montaje realizado para medir degradación de membranas.

H. Pruebas de funcionalidad

Se realizó un montaje casero a partir de un tanque de alimentación con una capacidad de 25L, tuberías y accesorios de PVC con diámetros de ½”, ¼”, 1” y 1½” que sirvieron como columna de agua, el módulo que contiene la membrana, llaves de paso, manómetro y medidor de flujo [14].

En la Fig. 18, se muestra esquemática y gráficamente el montaje realizado. También, se muestra el módulo que contiene la membrana.

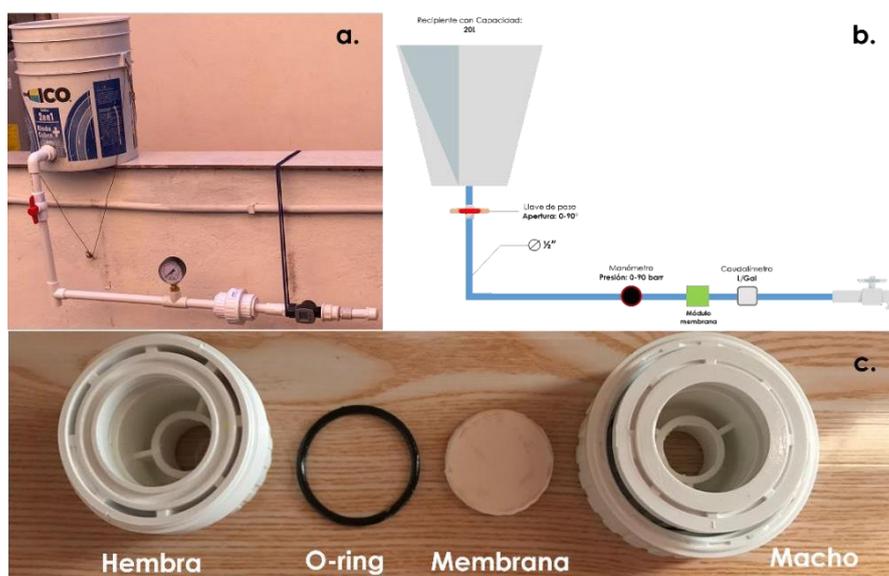


Fig. 18 a. Montaje casero realizado, b. esquema del montaje casero y c. módulo que contiene la membrana.

1) Prueba de filtración

Antes de cada prueba de filtración, las membranas se introdujeron en baño de ultrasonido en un equipo BRANDON 2015. Posteriormente, se sumergieron en agua desionizada durante 12 horas para lograr el estado estacionario el diámetro expuesto de la membrana era de 4 cm y el espesor de la misma de 4,03 mm. Al sistema mostrado en la Fig. 18, se le realizaron tres salidas a tres alturas diferentes de la columna principal con el fin de generar una variación de la presión transmembrana (ΔP) y se presentó una variación de 0,14 a 0,34 bar. Las presiones se calculando según la Ecuación 17 y empleando el manómetro como dispositivo de medida [14].

$$\Delta P = \rho g H$$

Ecuación 17

Donde ρ es la densidad del agua, g es la gravedad percibida en el planeta tierra y H es la altura de la columna de agua.

Los valores de presión transmembrana a diferentes alturas de la columna de agua (TABLA IX), se variaron con el fin de analizar la influencia de este cambio de presión transmembrana en la permeabilidad de las membranas.

TABLA IX
PRESIÓN TRANSMEMBRANA Y ALTURA DE COLUMNA DE AGUA

Presión transmembrana (bar)	Altura columna de agua (m)
0,34	1,5
0,24	2,5
0,14	3,5

2) Pruebas de permeabilidad

A partir de la Ecuación 6, se puede deducir la Ecuación 18; debido a que la permeabilidad de una membrana es una función del flujo permeado (J_w) y de la presión transmembrana (ΔP). J_w es el flujo permeado y L_p es la permeabilidad de la membrana [27].

$$J_w = L_p \Delta P \quad \text{Ecuación 18}$$

Con la membrana en estado estacionario, se realizó una filtración con agua destilada durante 35 minutos y cada 5 minutos se tomó el valor del flujo permeado y a su vez se realizó un registro del caudal. A través de la Ecuación 19, se calculó el flujo permeado; V representa el volumen permeado, A el área efectiva de filtración y t el tiempo de registro del volumen.

$$J = \frac{V}{A * t} \quad \text{Ecuación 19}$$

Las medidas tomadas del caudal sirvieron para determinar en cuánto se disminuyó el flujo con la presencia de la membrana sin generar ensuciamiento aún.

3) *Pruebas de calidad de agua*

La membrana seleccionada a partir de los resultados obtenidos en la prueba de permeabilidad fue la impresa con la tinta B7. Esta membrana sirvió como medio filtrante de agua cruda tomada del sector Popalito en el municipio de Barbosa, Antioquia en un periodo de lluvias constantes durante los últimos 15 días. El agua proviene de un afluente hídrico llamado: **quebrada La López**.

Se evaluó el desempeño de filtración, ensuciamiento cualitativo, partículas suspendidas totales (turbiedad), E. Coli, coliformes totales y pH [14].

El porcentaje de disminución de flujo (FD%), se evaluó mediante la Ecuación 20, después de llegar al estado estacionario, se midió durante 5 minutos el flujo permeado y así obtener el valor de flujo permeado en estado estacionario (J_s), el flujo permeado inicial (J_i), se midió inmediatamente después de que se inició un proceso de filtración.

$$FD\% = \left(1 - \frac{J_s}{J_i}\right) \times 100 \quad \text{Ecuación 20}$$

El porcentaje de retención se evaluó mediante la concentración de partículas sólidas suspendidas, medido en el Laboratorio de Estudios Ambientales de la Universidad de Antioquia. La turbiedad tanto en el alimento como en el permeado se evaluó usando el método gravimétrico - Secado a 103-105°C (SM 2540 D). El porcentaje de retención se calculó a través de la Ecuación 21.

$$R\% = \left(1 - \frac{C_p}{C_A}\right) \times 100 \quad \text{Ecuación 21}$$

Donde C_p es la concentración del permeado y C_A es la concentración del alimento.

El rendimiento de la membrana (MP) se evaluó usando la Ecuación 22.

$$MP = \frac{J_i * R\%}{FD\%} \quad \text{Ecuación 22}$$

También, se estimó la reducción de microorganismos mediante la Ecuación 23, en la cual se estima la reducción de *E. coli* y coliformes totales, que se midió usando el método de sustrato enzimático (SM 9223-B).

$$LRV = -\log\left(\frac{C_p}{C_A}\right) \quad \text{Ecuación 23}$$

Finalmente, se realizó un análisis cualitativo del ensuciamiento de las membranas.

VI. ANÁLISIS Y RESULTADOS

A. Caracterización de materias primas

1) *Mineralogía de los caolines y distribución de tamaño de partícula del caolín B*

Los resultados arrojados se analizaron en los softwares Maud y High Score, además de una convolución y ajuste de gráfica realizados en el software OriginPro 64. En la Fig. 19, se muestra el patrón DRX de ambos caolines.

El caolín A, arrojó una composición mineralógica porcentual de 36,88% de caolinita y 63,12% de cuarzo, donde se logran apreciar picos característicos asociados a la caolinita, en los ángulos de 12,36°; 21,02°; 26,33°; 34,60°; 42,32°; 59,81° y 63,96° [43]. Los demás picos corresponden al cuarzo, donde sus picos más característicos se dan en los ángulos 20,76°; 26,83° y la familia de picos comprendida entre 65° y 80°.

Por otra parte, el caolín B, arrojó una composición mineralógica de 69,83 % de cuarzo, 9,98% de Halloysita y 12,61 % de un mineral asociado a un feldespato cálcico o sódico. Las posiciones de los picos son muy similares a las obtenidas en el caolín A, tanto para el cuarzo como para la halloysita (familia de la caolinita) y encontrándose a 29,46° el pico correspondiente al mineral de feldespato.

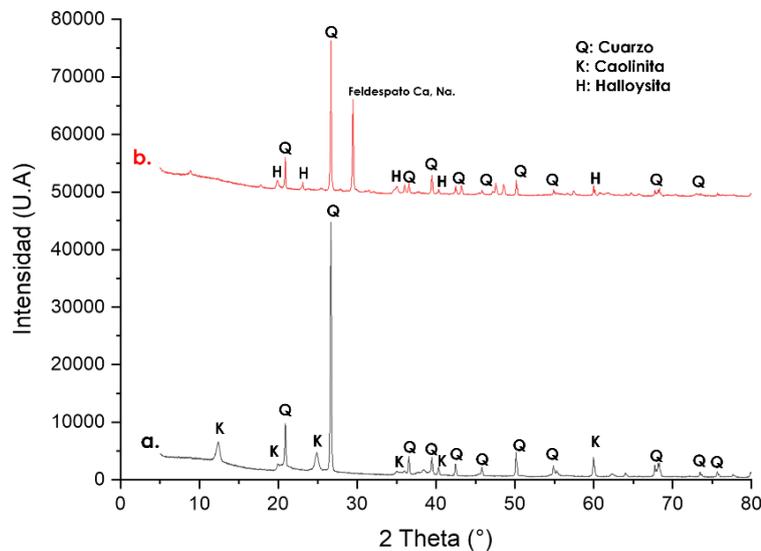


Fig. 19 Patrón DRX a. caolín A y b. caolín B.

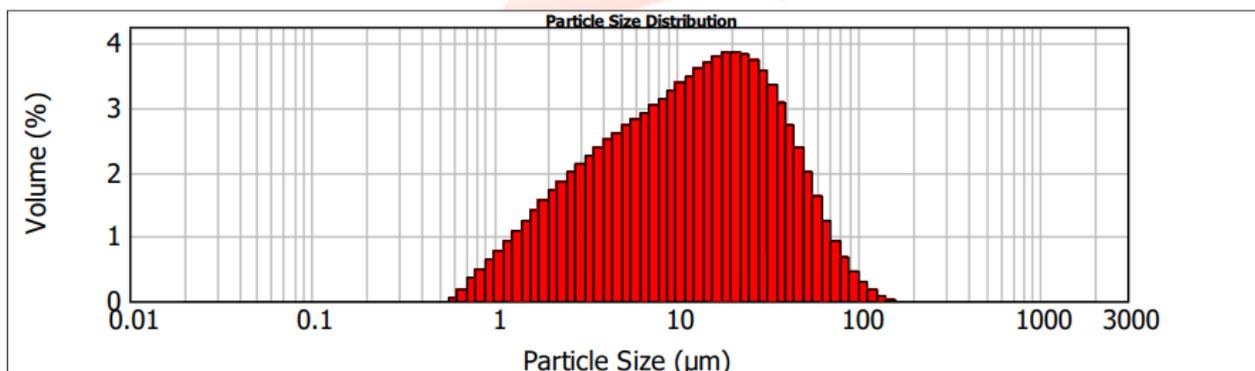


Fig. 20 Distribución de tamaño de partícula del caolín B.

El análisis de distribución de tamaño de partícula, muestra un comportamiento monomodal, el cual influyó positivamente en el proceso de fluidez por medio del extrusor, ya que este tipo de comportamiento, puede generar menos atascamiento de partículas y a su vez menos permeabilidad. El $d_{90} = 44,48\mu\text{m}$ es representativo según el tratamiento de la materia prima descrito en el inciso C. Un d_{50} y un d_{10} de 12,24 y 2,18 respectivamente, pueden confirmar lo evidenciado en el DRX, ya que la fase halloysita de este caolín normalmente comprende partículas entre este orden de tamaños.

2) Maltodextrina

Se detalló la apariencia visual de la maltodextrina sometida a diferentes temperaturas (TABLA X), a 240°C se evidenció que empezó el proceso de degradación. En la Fig. 20, se muestra una fotografía de la maltodextrina después de ser sometida a 240°C durante 10 minutos.

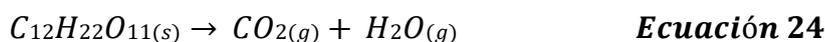
TABLA X
RESULTADOS CUALITATIVOS DEGRADACIÓN MALTODEXTRINA

Tiempo transcurrido (s)	T (°C)	Detalle
10 minutos	127	No da indicios de degradación
40 minutos	217	Cambio de color (marrón)
55 minutos	234	Inicio de degradación
70 minutos	240	Emisiones de gas, mayor degradación



Fig. 21 Maltodextrina sometida a una temperatura de 240°C.

Debido a su composición química al exponer a temperaturas superiores a 240°C, la maltodextrina se degrada en dióxido de carbono y vapor de agua, como se muestra en la Ecuación 24.



B. Inyectabilidad, Reología e Impresión 3D

Inyectabilidad cualitativa

Las pruebas de inyectabilidad cualitativa, permitieron descartar algunas tintas cerámicas que no mantuvieron su consistencia y generaron un desparramamiento al ser depositadas sobre la superficie de vidrio después de transcurrir una hora. En la Fig. 22, se muestran los hilos que se consideraron

aceptables e inaceptables. Los hilos de las pastas/suspensiones A2, A3, A5, A6, A8, A9, B2, B3, B5, B6, B8 y B9 no presentaban buena consistencia y se consideraron inaceptables.



Fig. 22 Hilos aceptables e inaceptables.

Se seleccionaron las tintas cerámicas A1, A4, A7, B1, B4 y B7, como potenciales para ser impresas a través de una impresora 3D de tinta directa. Siendo 0,59 y 0,54 la mejor relación Agua/Caolín para las tintas preparadas con el caolín A y el B respectivamente.

Reología

En la Fig. 23, se muestran las curvas de flujo de las tintas cerámicas compuestas por los caolines A y B. Se esperaba que estas tintas cerámicas demostraran un comportamiento pseudoplástico para permitir una extrusión suave a través de la boquilla y generar cizallamiento. Al mismo tiempo, generar una pasta que al ser extruida fuese lo suficientemente consistente para conservar su forma y tolerar el peso adicional de las capas depositadas en el proceso [44].

Ambos caolines exhibieron un comportamiento de disminución de los esfuerzos de cedencia, los cuales se obtuvieron a través de modelar matemáticamente en el software OrigiPro2018 el modelo de Herschel Bulkley. Los datos obtenidos arrojaron valores de esfuerzos de cedencia de 287,65; 131,67; 27,65; 81,93; 78,98 y 78,58 Pa para las tintas A1, A4, A7, B1, B4 y B7 respectivamente, la disminución se debe a la adición de maltodextrina ya que esta genera un impedimento estérico entre las partículas de caolín que permiten una mayor fluidez [33] [45].

En la Fig. 23 a, se puede observar un multicomportamiento que se presentó en las rampas de ascenso de las tres tintas compuestas de caolín A evaluadas, se presentó un aumento muy marcado del esfuerzo cortante y la viscosidad a tasas de cizalla menores a 50 s^{-1} para las tintas A1 y A4 (TABLA VI), esto se puede asociar a que las menores concentraciones de maltodextrina y la poca energía aplicada generaban menor impedimento estérico entre las partículas y un menor deslizamiento respectivamente. A tasas de cizalla mayores a 50 s^{-1} , se evidenció un comportamiento entre constante y pseudoplástico. Además, las rampas de descenso exhibieron un comportamiento pseudoplástico para las tres tintas (A1, A4 y A7) [46].

La Fig. 23 b, muestra que tanto las rampas de ascenso como en las de descenso se presentó un comportamiento pseudoplástico de las tres tintas compuestas del caolín B (B1, B4 y B7). Estas tintas cerámicas, formaron un área conocida como área histéresis que evalúa la cantidad de descomposición o acumulación estructural, como la rampa de ascenso muestra una lectura de esfuerzo cortante más baja que la rampa descendente indica que se puede tener una acumulación estructural debido a la organización de las cadenas poliméricas. Al presentarse un área de histéresis ser tan baja, se pudo concluir que el material no necesitaba un alto tiempo de aplicación del esfuerzo para cambiar sus condiciones de fluidez, lo que resultó muy favorable en el proceso de impresión [44] [47].

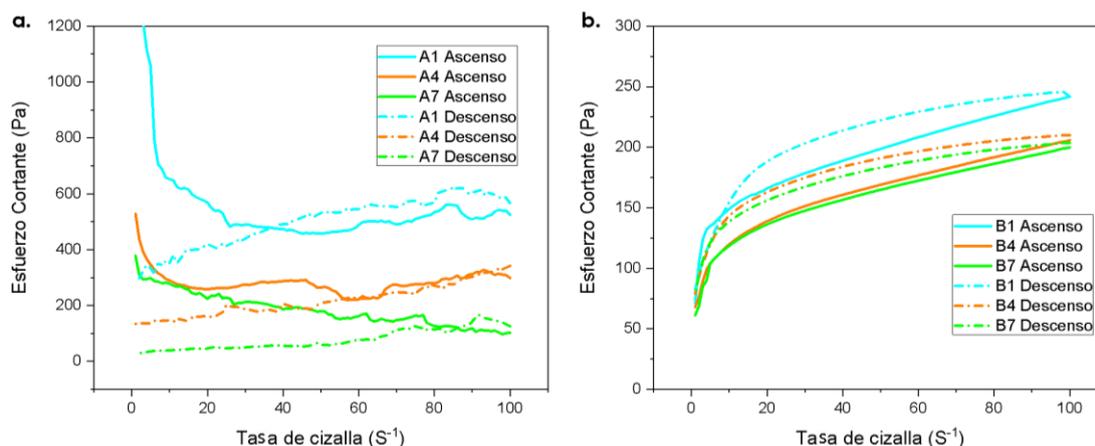


Fig. 23 a. Curvas de flujo (ascenso y descenso) para las tintas A1, A4 y A7 y b. Curvas de flujo (ascenso y descenso) para las tintas B1, B4 y B7.

La Fig. 24, confirma lo dicho anteriormente. Se puede observar como en las tintas cerámicas de ambos caolines (A1, A4, B1, B4, y B7) se genera una disminución de la viscosidad con la aplicación de tasas

de cizalla con una tendencia a estabilizarse a altas tasas de cizalla. La reología estudiada permitió comprender que a partir del caolín B, se diseñaron tintas cerámicas más consistentes.

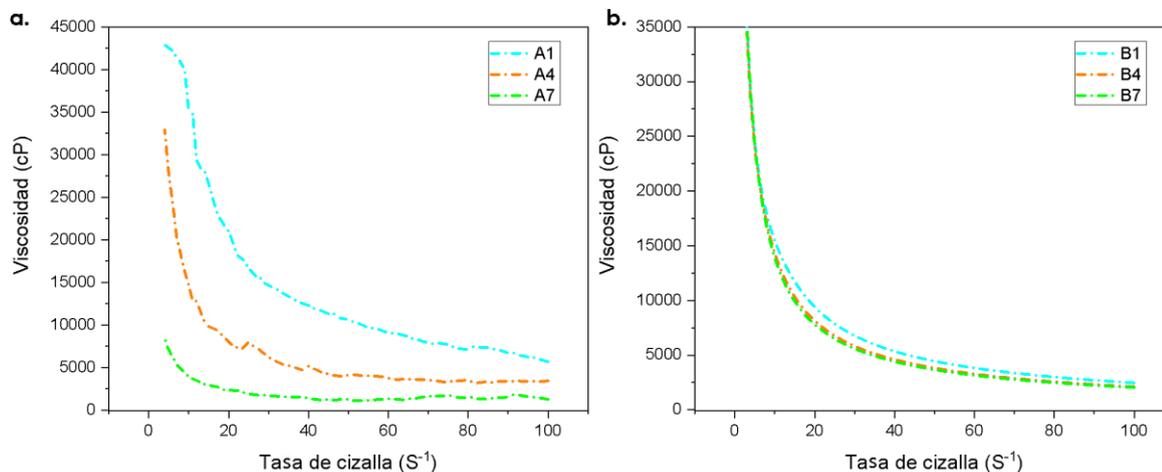


Fig. 24 Viscosidad vs tasa de cizalla para las tintas A1, A4 y A7 y b. Viscosidad vs tasa de cizalla para las tintas B1, B4 y B7.

Inyectabilidad

Las tintas cerámicas A1, A4, A7, B1, B4 y B7 arrojaron valores de inyectabilidad de 25,65%; 28,96%; 51,36%; 32,01%; 37,58; y 54,95% respectivamente. En la Fig. 25, se muestran las curvas de fuerza vs desplazamiento, donde se pudo observar que la tinta A1 no cumple con el criterio de inyectabilidad, ya que genera fuerzas internas muy marcadas que al aplicar una velocidad de extrusión constante deriva en la interrupción del flujo.

Las tintas cerámicas A4 y A7 presentan una buena inyectabilidad, siendo la tinta A7 la que requiere de menos cantidad de fuerza aplicada para obtener una fluidez constante. Las tintas cerámicas B1, B4 y B7 presentaron una buena fluidez que disminuye con la adición de maltodextrina (TABLA VII).

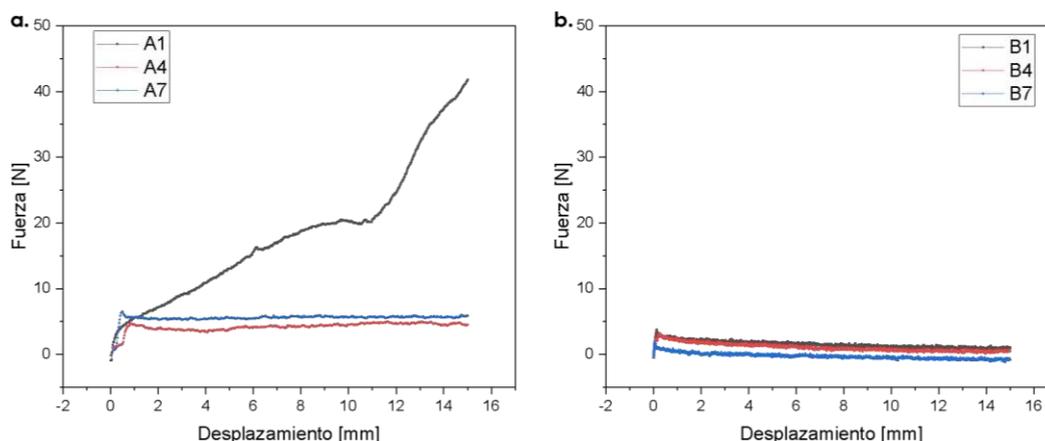


Fig. 25 a. Fuerza vs desplazamiento para las tintas A1, A4 y A7 y b. Fuerza vs desplazamiento para las tintas B1, B4 y B7.

Las tintas cerámicas se mantuvieron durante más de un minuto en el mismo ensayo hasta obtener la falla del embolo de las jeringas, verificando que toda la tinta fuese extruible. En la Fig. 26, se muestra como las tintas A1 y A4 generaron una retención de sólidos que no permitió una extrusión completa y dejó un residuo sólido semiseco, evidenciándose que se permeaba la solución de agua y maltodextrina. Por otra parte, la tinta A7, muestra como todo el émbolo de la jeringa desplazó la tinta evidenciándose que no generaba permeación y, por ende, separación de fases.



Fig. 26 Jeringas llevadas hasta la falla del embolo.

Por todo lo anterior, las tintas cerámicas A7, B1, B4 y B7; se seleccionaron como tintas cerámicas para ser aplicadas por impresión 3D de tinta directa. A pesar de que las tintas B1 y B4 tenían porcentajes de inyectabilidad muy bajos, se pudieron aplicar con ayuda de la modificación de parámetros de impresión.

Las superficies empleadas en el proceso de impresión generaron inconvenientes, excepto las pruebas que se hicieron sobre la superficie de yeso, que mantuvo la forma y dimensionalidad de las piezas impresas hasta 48 horas después. Las superficies de vidrio liso y corrugado generaron un agrietamiento en las piezas ya que al imprimir se generaba una alta adherencia entre las tintas y las superficies. Finalmente, el papel filtro presentaba buenos resultados dimensionales, pero generaba pandeos en la pieza debido a su bajo calibre.

Debido a la alta temperatura de inicio de sinterización que necesitó la tinta cerámica A1 (1400°C), se descartó para la fabricación de membranas y se sugiere que a partir de esta tinta cerámica se puedan crear **cerámicos porosos para aplicaciones refractarias**.

C. Caracterización de la membrana

DRX

El caolín B sinterizado, arrojó una composición mineralógica en la cual se pueden observar la presencia de fases como la cristobalita, la mullita y la metahalloysita. La Cristobalita se forma producto de la inversión del cuarzo, la mullita se forma a temperaturas superiores a 1000°C debido a que se empieza a presentar solubilidad parcial de la sílice con la alúmina y la metahalloyista se forma producto de la deshidroxilación de la halloyista [23]. También, se observa el pico característico correspondiente al feldespato, la presencia de este feldespato generó fundencia y a su vez permitió obtener un proceso de sinterización a una temperatura más baja (1100 °C). En la Fig 27, se muestra el patrón DRX del caolín sinterizado.

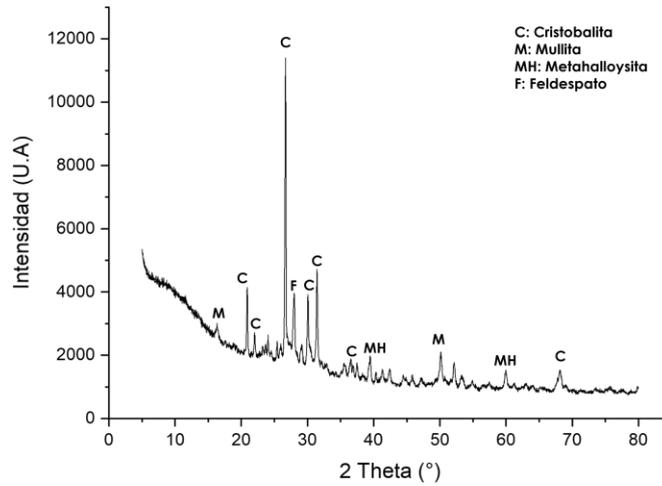


Fig. 27 Patrón DRX del caolín B sinterizado.

SEM

Las micrografías tomadas, muestran cómo a medida que se tiene más presencia de maltodextrina en la tinta cerámica (TABLAS VI y VII), esta genera una red de poros interconectados, que arrojan un tamaño de poro promedio de $3,57 \pm 4,99 \mu\text{m}$. Esto sugiere que la membrana se puede desempeñar en procesos de microfiltración. También, se evidencian algunas grietas que pueden estar debidas a el estrés termomecánico que se genera desde la extrusión por la impresora hasta las transformaciones de fase en el sinterizado. La Fig. 28, muestra los detalles mencionados.

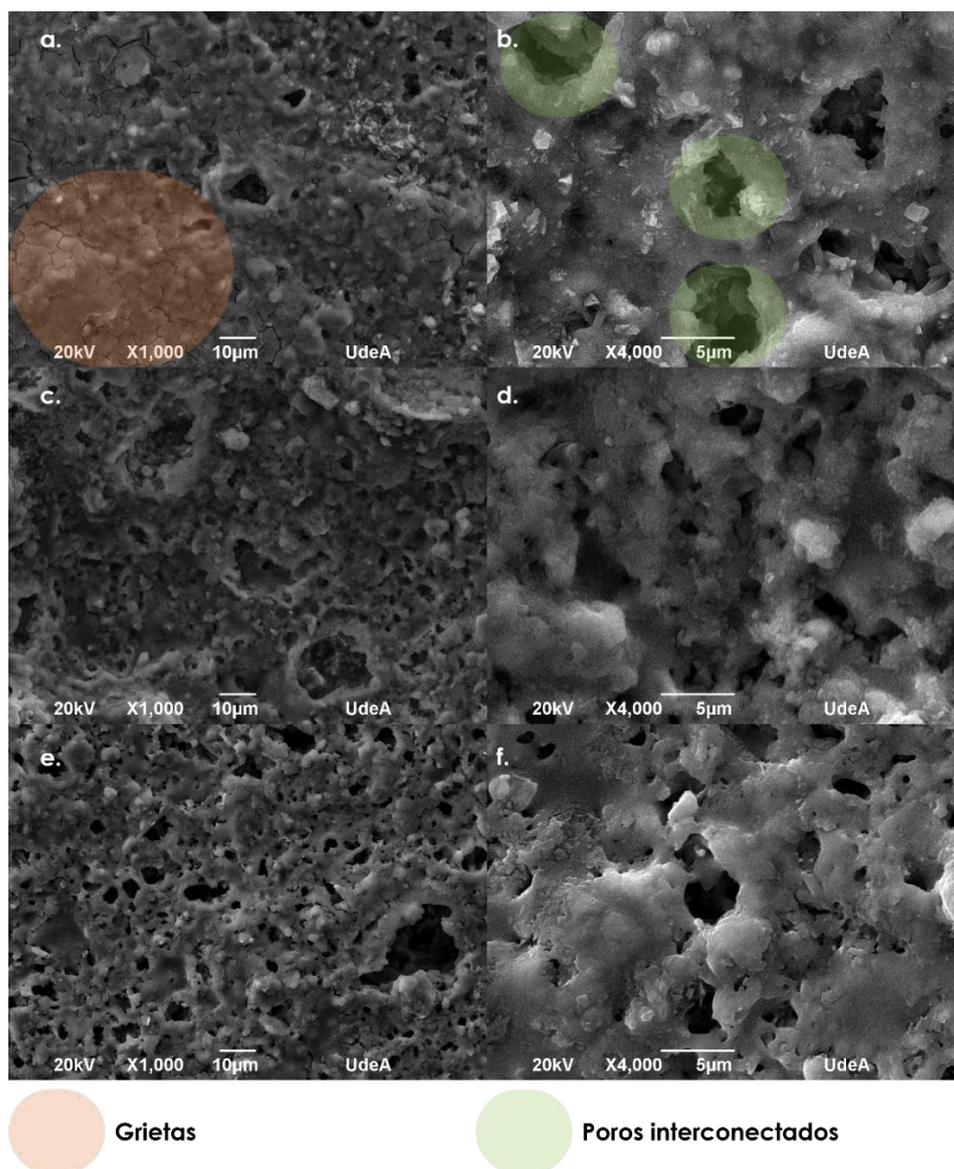


Fig. 28 Micrografías SEM de las membranas sinterizadas a X1000 a. B1, c. B4 y e. B7. A X4000 b. B1, d. B4 y f. B7.

Pruebas de Flexión

El comportamiento mecánico al someter a ruptura las membranas cerámicas elaboradas a partir del caolín B, después de someterlas a un tratamiento térmico con temperatura máxima de 1100°C, se presenta en la Fig. 29.

La tinta cerámica B1 presentó una mayor resistencia mecánica respecto a la tinta cerámica B4 y esta obtuvo una resistencia mecánica mayor que la tinta cerámica B7, debido al porcentaje de

maltodextrina presente en cada una (TABLA VII). Un mayor porcentaje de maltodextrina generó más porosidad y a su vez no permitió que se formaran más cuellos de sinterización entre las partículas de caolín.

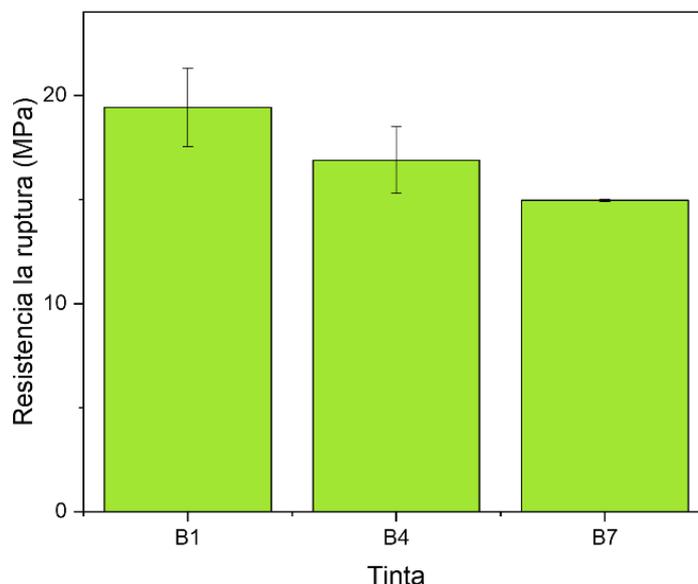


Fig. 29 Resistencia a la ruptura de las tintas B1, B4 y B7 sinterizadas.

Pruebas de porosidad con Helio

La prueba de densidad verdadera y porosidad medida con Helio, arrojó como resultado que la tinta cerámica B4, presentaba un porcentaje de porosidad ligeramente mayor a B7 (Fig. 30), este resultado no es razonable, ya que a mayor porcentaje de maltodextrina se debe obtener una mayor porosidad, algunos autores han evaluado la permeabilidad del Helio en membranas cerámicas de fibra hueca, pero el espesor de pared de estas generalmente es del orden de nanómetros, debido a que el Helio forma un par gaseoso de un diámetro de Feret de aproximadamente 0,296 nm que le permite adsorberse sobre medios porosos, más no permear la superficie cerámica, caso contrario a un fluido como el agua, que además de permear, moja la superficie [48] [49]. La densidad real, medida por el equipo, es muy similar en las diferentes membranas cerámicas, puesto que predomina la densidad del caolín sinterizado ya que después del proceso de sinterización la maltodextrina se degrada y no influye en la medición de este valor.

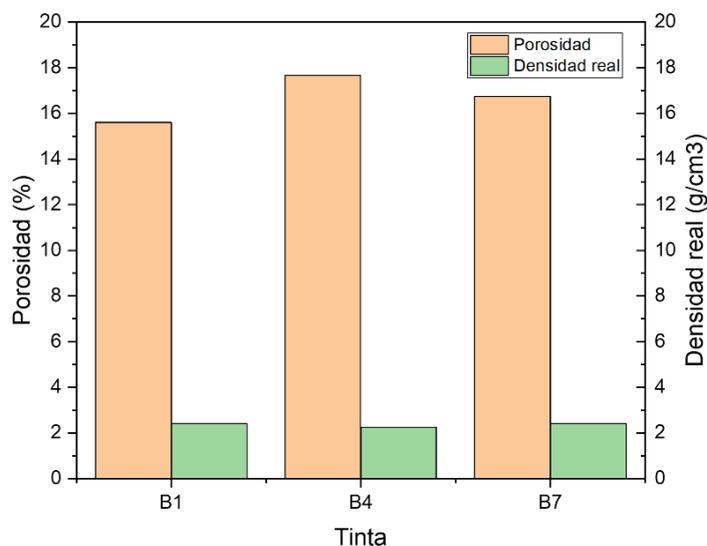


Fig. 30 Porosidad y densidad verdadera medida con Helio para las membranas fabricadas con las tintas cerámicas B1, B4 y B7.

Absorción de agua, porosidad aparente, densidad relativa aparente y densidad aparente

Con la adición de maltodextrina, incrementó la absorción y porosidad aparente, debido a que el impedimento estérico que generan las partículas poliméricas genera poros y sitios intersticiales en la membrana, una mayor absorción y porosidad permite que se presente una mayor permeabilidad y por ende un mejor flujo de agua cruda a través de la membrana cerámica.

La densidad relativa, disminuyó con la adición de maltodextrina, ya que al generar más porosidad disminuye la masicidad de la membrana. La densidad real medida en el ítem anterior está en función de la densidad del caolín sinterizado, que presentó uniformidad, lo que denota la homogeneidad de esta materia prima en el proceso. En la TABLA XI, se presentan los resultados obtenidos.

TABLA XI

% DE ABSORCIÓN, POROSIDAD APARENTE Y DENSIDAD RELATIVA MEDIDOS CON KIT DE DENSIDAD

Tinta cerámica	Absorción (%)	Porosidad Aparente (%)	Densidad Relativa
B1	21,86 ± 0,81	31,72 ± 0,33	2,28 ± 0,08
B4	22,72 ± 0,55	33,02 ± 0,59	2,17 ± 0,02
B7	24,64 ± 0,93	35,94 ± 1,55	2,02 ± 0,07

Degradación de la membrana

En todas las mediciones realizadas (Fig. 32), se notaba una estabilidad de masa durante los tres primeros días, la muestra que estaba sumergida en el pH ácido, presentó un cambio abrupto de masa debido a que sobre ella se estaba formando una película que puede estar asociada a la formación de cianolíquenes, que son cultivos biológicos que generalmente crecen sobre superficies ácidas generando una capa bioprotectora [50]. En la Fig. 31, se muestra gráficamente la formación de estos cultivos sobre las membranas en ambiente ácido. En un ambiente muy básico los pequeños cambios de masa (Fig.32), se pueden asociar a la absorción que diariamente se presentaba de la solución, aumentando poco el peso medido.



Fig. 31 Membranas después de 7 días de estar sometidas a ambientes químicos agresivos. Izquierda pH ácido y derecha pH básico.

En la Fig. 32, se muestra un gráfico que relaciona estos cambios de masa, los pequeños cambios de masa evidenciados en el pH básico, se pueden relacionar más con el llenado con solución de algunos poros que estaban ocupados por aire. Finalmente, se puede afirmar que estas membranas tendrían una excelente respuesta a la degradación en ambientes ácidos y básicos hostiles.

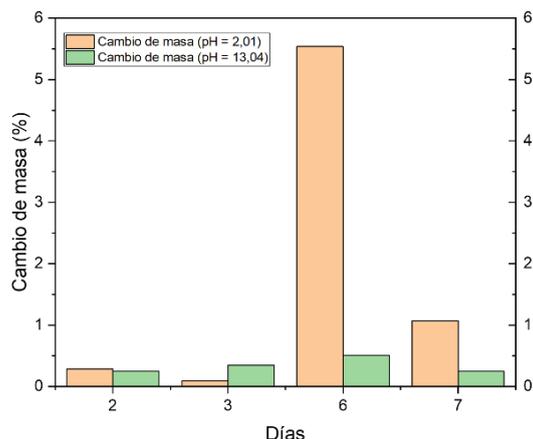


Fig. 32 Cambio de masa en ambientes ácidos y básicos para membranas cerámicas.

D. Funcionalidad

Permeabilidad

La permeabilidad de las membranas se muestra en la Fig 33, la membrana elaborada con la tinta cerámica B1 mostró una permeabilidad de $90,49 \text{ Lh}^{-1}\text{m}^{-2}\text{bar}^{-1}$ (Ecuación 6), la membrana elaborada con la tinta cerámica B4, mostró un leve aumento logrando una permeabilidad de $108,39 \text{ Lh}^{-1}\text{m}^{-2}\text{bar}^{-1}$. La membrana elaborada con la tinta B7, presentó un incremento considerable de permeabilidad, obteniéndose un valor de $278,02 \text{ Lh}^{-1}\text{m}^{-2}\text{bar}^{-1}$, esto se debe la formación de más poros y la interconexión de estos por la presencia de maltodextrina.

Finalmente, se seleccionó la membrana elaborada con la tinta cerámica B7, para realizar los procesos de filtración de agua cruda captada y evaluar su eficiencia, debido a que presentaba más porosidad, buena resistencia mecánica y la más alta permeabilidad.

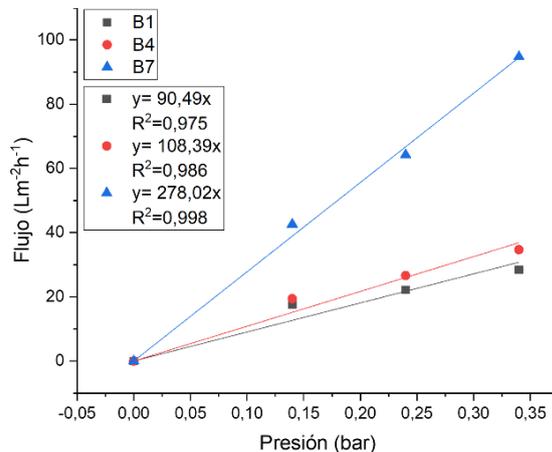


Fig. 33 Variación del flujo en función de la presión transmembrana empleada para las membranas elaboradas a partir de las tintas B1, B4 y B7.

Lo filtrado a partir de la membrana elaborada a partir de la tinta B7, presentó una separación de sólidos suspendidos que se puede evidenciar en la Fig. 34, los pequeños tamaños de poros formados, permiten la retención de partículas gruesas y sedimentarias. Como se mostró en las micrografías SEM (Fig. 28) estos tamaños de poros de orden micrométrico y a su vez un interrumpimiento en la interconexión de ellos, facilita la retención de partículas sólidas y a su vez una permeabilidad del líquido.



Fig. 34 Agua captada sin filtrar (Izquierda) y agua captada filtrada (Derecha).

Ensuciamiento cualitativo

El análisis visual de la membrana elaborada a partir de la tinta B7, después de ser sometida a un proceso de filtración se muestra en la Fig. 35, se observa inicialmente en la membrana hay una acumulación en la superficie de una capa de agentes ensuciadore, esta capa es el **medio reversible o formación de torta** y su espesor dependerá de la cantidad de solidos contenidos en el agua y del tiempo que dure el proceso de filtración.



Fig. 35 Formación de torta después de un proceso de filtración para la membrana elaborada a partir de la tinta B7.

Rendimiento de la membrana

Las membranas a 0,15 bar de presión obtuvieron un porcentaje de disminución de flujo (%FD) de 79%, un flujo permeado inicial J_i de $98,4 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$. En la TABLA XII, se muestran los valores obtenidos en las pruebas ambientales.

TABLA XII
PARÁMETROS DE RENDIMIENTO DE MEMBRANA

Muestra	Sólidos suspendidos (mg SST/L)	E. Coli y coliformes (NMP/100mL)	pH
Agua cruda sin filtrar	284	1553100	3,8
Agua cruda filtrada	6	727000	5,4

Según los resultados mencionados en la tabla anterior, se obtuvo un porcentaje de retención (%R) de 97%, lo que se evidencia en la Fig. 34. La membrana presentó una gran capacidad de retención, pero a medida que fluía el agua cruda sin ningún tipo de tratamiento, también disminuía el flujo permeado, debido al ensuciamiento y bloqueo de algunos poros.

Asimismo, se obtuvo un valor de reducción de microorganismos LRV con un valor de 0,32. Este resultado, evidenció la capacidad de retención de microorganismos que pueden ser factor de poros que retienen estos microorganismos y la naturaleza ácida de la membrana, que puede generar películas biodegradables en su superficie y así facilita la retención de microorganismos.

El aumento del pH, se debe a la eliminación de partículas sedimentarias de naturaleza ácida, lo que acerca más el agua cruda captada y filtrada a la referencia que se tiene por parte de las regulaciones que es cercano a un pH de 6,5 donde se considera que está neutro.

Para garantizar que el agua cumpla con las condiciones para consumo humano, se debe acreditar ante el IDEAM. De modo que se puedan obtener resultados confiables como producto final del proceso de tratamiento del agua, cumpliendo los rangos permisibles estipulados en la resolución 2115/2007. Los parámetros de mayor relevancia y control en el monitoreo de la calidad de agua, según la resolución 2115 de 2007 sugieren que se deben tener un máximo de 15 SST/L, 0 de E. Coli y coliformes totales y un pH entre 6,5 y 9,0. Cabe resaltar que con la membrana y el montaje realizado es inalcanzable cumplir con estos valores, ya que se hace necesario incluir en el proceso la presencia de UV y/u ozono, además de agentes químicos que promuevan la potabilización.

VII. CONCLUSIONES

A partir del caolín A, compuesto de especies mineralógicas como la caolinita y el cuarzo, se logró obtener una tinta cerámica que tiene potencial aplicación en la impresión 3D de materiales cerámicos refractarios. Por otra parte, el caolín B, compuesto de especies mineralógicas como la halloysita, el cuarzo y la presencia de un feldespato, generó temperaturas de sinterizaciones menores (1100 °C) y a su vez mejor viabilidad del proceso, ya que requiere menos consumo energético. La distribución de tamaño de partícula monomodal de este caolín, permitió una mejor fluidez en los procesos de inyectabilidad e impresión 3D.

Se lograron obtener cuatro suspensiones eficientes a partir de dos caolines de diferente naturaleza y maltodextrina, en los cuales los estudios de reología los cuales mostraron la pseuoplasticidad de las tintas diseñadas, inyectabilidad y una correcta parametrización en el software Simplify 3D, permitieron que estas suspensiones sirvieran como tintas cerámicas y ser aplicadas en un proceso de impresión 3D – Extrusión.

La adición de maltodextrina favorece la fluidez de suspensiones cerámicas y estos a su vez presentan una excelente degradación a temperaturas inferiores a 500°C, lo que permite la formación de poros interconectados en la membrana cerámica.

En las membranas cerámicas elaboradas a partir de las tintas B1, B4 y B7, se obtuvieron buenas propiedades mecánicas producto de las transformaciones de fase obtenidas en el proceso de sinterización (cristobalita, mullita y metahalloysita), las imágenes SEM mostraron la presencia de poros interconectados que promovieron la permeación del líquido. También, se evidenció una excelente respuesta de la membrana cerámica en ambientes químicos hostiles.

Se logró concebir una membrana cerámica capaz de limpiar agua cruda captada, disminuyendo considerablemente la cantidad de sólidos suspendidos totales y de manera intermedia la presencia de E. Coli y coliformes totales. La membrana presentó tipos de ensuciamiento de tipo torta y bloqueo de poros, lo que significó la disminución del flujo permeado a medida que el tiempo aumentaba.

VIII. RECOMENDACIONES

Diseñar un andamio de un material más resistente al que tiene al momento en la impresora 3D, ya que en el retorno del pistón del extrusor, se genera una flexión marcada de este.

Conectar un sistema de alimentación de tinta cerámica a través de una bomba peristáltica, que permita imprimir piezas cerámicas de mayor volumen.

Analizar la influencia de la adición de agentes porogénicas como el carbonato de calcio o de sodio en las modificaciones de la reología y la inyectabilidad.

Estudiar el uso de defloculantes en la fluidez de tintas cerámicas.

Instalar en el montaje de filtración, un sistema que genere mayor eliminación de agentes patógenos como un ozonizador casero.

IX. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Fundación epm, “Antioquia un territorio para proteger. Actualización y monitoreo del estado del recurso hídrico,” *Empresas públicas de Medellín*, 2018. <https://es.slideshare.net/gelazapata/antioquia-territorio-para-proteger>.
- [2] T. Tang, W. Fu, and X. Zhang, “Numerical simulation of fluid flow and desalination effects in ceramic membrane channels,” *Desalination*, vol. 519, no. September 2021, p. 115304, 2022, doi: 10.1016/j.desal.2021.115304.
- [3] Z. Lyu *et al.*, “3D-printed surface-patterned ceramic membrane with enhanced performance in crossflow filtration,” *J. Memb. Sci.*, vol. 606, no. April, p. 118138, 2020, doi: 10.1016/j.memsci.2020.118138.
- [4] S. L. S. Rani and R. V. Kumar, “Case Studies in Chemical and Environmental Engineering Insights on applications of low-cost ceramic membranes in wastewater treatment : A mini-review,” *Case Stud. Chem. Environ. Eng.*, vol. 4, p. 100149, 2021, doi: 10.1016/j.cscee.2021.100149.
- [5] P. Monash and G. Pugazhenthii, “Development of Ceramic Supports Derived from Low-Cost Raw Materials for Membrane Applications and its Optimization Based on Sintering Temperature,” vol. 238, 2011, doi: 10.1111/j.1744-7402.2009.02443.x.
- [6] L. Chin, M. B. Uday, N. Ahmad, A. Mohd, S. Rajoo, and K. Bin, “Integration and fabrication of the cheap ceramic membrane through 3D printing technology,” *Mater. Today Commun.*, vol. 15, no. June 2017, pp. 134–142, 2018, doi: 10.1016/j.mtcomm.2018.02.029.
- [7] Banco Mundial, “Recursos de agua dulce internos renovables per cápita (metros cúbicos) [Conjunto de datos],” 2017. <https://datos.bancomundial.org/indicador/ER.H2O.INTR.PC>.
- [8] G. Torres, “Colombia se rajó en acceso a agua potable,” *Revista Semana*, 2021.
- [9] M. Monroy, “Corte Constitucional de Colombia, Sala Plena, Sentencia T-888 de 2008, Expediente T-1.822.669.” 2018.
- [10] A. G. Fane, R. Wang, and M. X. Hu, “Synthetic Membranes for Water Purification : Status and Future Angewandte,” *Water Purif.*, no. 150, pp. 2–21, 2015, doi: 10.1002/anie.201409783.
- [11] A. Lee, W. Jeffrey, Elamb, and B. Seth, “Membrane Materials for Water Purification: Design, Development, and Application,” *R. Soc. Chem.*, 2015, doi: 10.1039/C5EW00159E.
- [12] M. Ağtaş, Ormancı-Acar, T. Keskin, T. Türken, and S. Koyuncu, “Nanofiltration membranes for salt and dye filtration: effect of membrane properties on performances,” *Water Sci. Technol.*, pp. 1–14, 2021, doi: 10.2166/wst.2021.125.
- [13] M. Abbasi, M. R. Sebzari, A. Salahi, B. Mirza, and E. Tehran, “MODELING OF

- MEMBRANE FOULING AND FLUX DECLINE IN MICROFILTRATION OF OILY WASTEWATER USING CERAMIC,” no. December 2014, pp. 37–41, 2011, doi: 10.1080/00986445.2011.570391.
- [14] S. E. Calvo, “FABRICACIÓN DE UNA MEMBRANA CERÁMICA PLANA CON MATERIAS PRIMAS DE YACIMIENTOS COLOMBIANOS PARA PURIFICACIÓN DE AGUA CRUDA,” *Univ. Antioquia*, 2021.
- [15] Z. Low, Y. T. Chua, B. M. Ray, D. Mattia, I. S. Metcalfe, and D. A. Patterson, “Perspective on 3D printing of separation membranes and comparison to related unconventional fabrication techniques,” *J. Memb. Sci.*, vol. 523, no. May 2016, pp. 596–613, 2017, doi: 10.1016/j.memsci.2016.10.006.
- [16] B. Bhanvase, S. Sonawane, V. Pawade, and P. Aniruddha, “Chapter 17 - Nanomaterials for membrane synthesis: Introduction, mechanism, and challenges for wastewater treatment,” *Handb. Nanomater. Wastewater Treat.*, pp. 537–553, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821496-1.00009-X>.
- [17] W. Helen, “Biological membranes,” *Essays Biochem*, 2015, doi: 10.1042/bse0590043.
- [18] S. Anjali, “Biological Membrane: Definition, Structure, Components, and Functions,” *conductscience.com*, 2022. <https://conductscience.com/biological-membrane/>.
- [19] P. Olivera and M. Hernández, “El caolín y sus aplicaciones industriales,” *Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo*, 2017. <https://www.uaeh.edu.mx/scige/boletin/icbi/n2/e1.html>.
- [20] T. Spanish, G. Oxide, S. P. Sintering, C. T. View, and B. View, “Arcillas cerámicas : una revisión de sus distintos tipos , significados y aplicaciones Arcillas cerámicas : una revisión de sus distintos tipos , significados y aplicaciones,” no. May, 2014, doi: 10.3989/cyv.2002.v41.i5.665.
- [21] A. Agarwalla and K. Mohanty, “Comprehensive characterization , development , and application of natural / Assam Kaolin-based ceramic micro fi ltration membrane,” *Mater. Today Chem.*, vol. 23, p. 100649, 2022, doi: 10.1016/j.mtchem.2021.100649.
- [22] J. Torres and R. Mejia, “Análisis comparativo de caolines de diferentes fuentes para la produccion de metacaolín,” *Rev. Latinoam. Metal. y Mater.*, no. June 2011, 2015.
- [23] L. M. Usuga-manco and A. López-, “Estudio de la hidrofobicidad de la caolinita de La Unión , Antioquia Hydrophobicity study of kaolinite from La,” vol. 18, no. 35, pp. 71–81, 2015.
- [24] V. M. Alejandra and M. G. Ruby, “Producción de zeolitas de baja sílice a partir de caolín colombiano Production of Low-Silica Zeolites from Colombian Kaolin,” *Ing. Investig. y Tecnol.*, vol. 17, no. 1, pp. 109–118, 2016, doi: 10.1016/j.riit.2016.01.010.
- [25] S. Khadijah *et al.*, “Fabrications and applications of low cost ceramic membrane from kaolin :

- A comprehensive review,” vol. 44, no. September 2017, pp. 4538–4560, 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.12.215.
- [26] A. Shaefer, “Is Maltodextrin Bad for Me?,” *Healthline*, 2018. <https://www.healthline.com/health/food-nutrition/is-maltodextrin-bad-for-me>.
- [27] A. Atangana, “Chapter 2 - Principle of Groundwater Flow,” *Acad. Press*, pp. 15–47, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809670-3.00002-3>.
- [28] V. Carnicer, C. Alc, and M. J. Orts, “Micro fluidic rheology : A new approach to measure viscosity of ceramic suspensions at extremely high shear rates,” vol. 5, no. October 2020, 2021, doi: 10.1016/j.oceram.2020.100052.
- [29] D. R. Askeland and W. Wright, *CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES*. 2015.
- [30] P. Bird, W. Stewart, and E. Ligtfoot, *fenómenos de transporte*. EDITORIAL REVERTÉ S.A, 1982.
- [31] ASTM International, “ASTM D1200-10(2014) Standard Test Method for Viscosity by Ford Viscosity Cup.” 2014.
- [32] S. García, “REOLOGÍA - REOMETRÍA.” 2019.
- [33] A. Paar and F. Jhon, *Applied Rheology*. Anton Paar, 2015.
- [34] X. Wang *et al.*, “Microstructure and properties evolution of silicon-based ceramic cores fabricated by 3D printing with stair-stepping effect control,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 41, no. 8, pp. 4650–4657, 2021, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.03.036.
- [35] L. Sass, R. Oxman, and T. Planning, “Materializing design: the implications of rapid prototyping in digital design,” vol. 27, pp. 325–355, 2006, doi: 10.1016/j.destud.2005.11.009.
- [36] “Cleaning Reverse Osmosis Membranes – Maintenance,” *Carbotecnia*, 2021. <https://www.carbotecnia.info/learning-center/uncategorized/reverse-osmosis-membrane-cleaning-process/?lang=en>.
- [37] D. Jiang, C. Gao, L. Liu, T. Yu, Y. Li, and H. Wang, “Application of nanoporous ceramic membrane derived from Fe / S / Si / Al / O-rich mining solid waste in oil – water separation and heavy metal removal of industrial high concentrated emulsifying wastewater,” vol. 295, no. April, 2022.
- [38] “Tratamiento de agua para consumo humano,” 2011. <https://www.redalyc.org/pdf/3374/337428495008.pdf>.
- [39] S. Álvarez-blanco, J. Lora-garcía, and D. Catalán-martínez, “Comparison between artificial neural networks and Hermia ’ s models to assess ultrafiltration performance,” vol. 170, pp. 434–444, 2016, doi: 10.1016/j.seppur.2016.07.007.

-
- [40] “¿Cómo se potabiliza el agua?,” *GOBIERNO DE ARAGON*, 2021. <https://www.aragon.es/-/como-se-potabiliza-el-agua->.
- [41] L. Zarza, “¿Cómo se potabiliza el agua?,” *iagua*, 2022. <https://www.iagua.es/respuestas/como-se-potabiliza-agua>.
- [42] Y. Maazouz, E. B. Montufar, J. Malbert, and M. Ginebra, “Self-hardening and thermoresponsive alpha tricalcium phosphate / pluronic pastes,” *Acta Biomater.*, vol. 49, pp. 563–574, 2017, doi: 10.1016/j.actbio.2016.11.043.
- [43] A. Baccour, R. D. Sahnoun, and J. Bouaziz, “Effects of mechanochemical treatment on the properties of kaolin and phosphate – kaolin materials,” *Powder Technol.*, vol. 264, pp. 477–483, 2014.
- [44] Q. Sun, J. Liu, H. Cheng, Y. Mou, J. Liu, and Y. Peng, “Fabrication of 3D structures via direct ink writing of kaolin / graphene oxide composite suspensions at ambient temperature,” *Ceram. Int.*, vol. 45, no. June, pp. 18972–18979, 2019.
- [45] P. Robles, E. Piceros, W. H. Leiva, J. Valenzuela, N. Toro, and R. I. Jeldres, “Applied Clay Science Analysis of sodium polyacrylate as a rheological modifier for kaolin suspensions in seawater,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 183, no. October, 2019.
- [46] P. Izak, L. Og, J. Mastalska-pop, and A. Stempkowska, “Influence of the type of aqueous sodium silicate on the stabilization and rheology of kaolin clay suspensions,” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 196, pp. 155–159, 2018.
- [47] A. Paar, “Basics of thixotropy,” 2022. [Online]. Available: <https://wiki.anton-paar.com/mx-es/principios-basicos-de-tixotropia/>.
- [48] A. Gómez-Martín, M. P. Orihuela, J. A. Becerra, J. Martínez-Fernández, and J. Ramírez-Rico, “Permeability and mechanical integrity of porous biomorphic SiC ceramics for application as hot-gas filters,” *Mater. Des.*, vol. 107, pp. 450–460, 2016, doi: 10.1016/j.matdes.2016.06.060.
- [49] X. Meng *et al.*, “Improving hydrogen permeation and interface property of ceramic-supported graphene oxide membrane via embedding of silicalite-1 zeolite into Al₂O₃ hollow fiber,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 227, no. June, p. 115712, 2019, doi: 10.1016/j.seppur.2019.115712.
- [50] D. Soto and P. Guaimet, “Estudio del biodeterioro en la cerámica arqueológica del valle de Antinaco Central, La Rioja, Argentina,” *Fis. orgánica y sistemas biológicos*, vol. 3, 2016.

X. ANEXOS

Membranas cerámicas impresas

En la Fig. 36, se muestran dos membranas cerámicas impresas sinterizadas, en estas se puede apreciar la presencia de la defectología inherente al proceso de impresión 3D, lo encerrado en círculos de color negro, es la presencia de burbujas de aire que son producto de la homogenización en el agitador mecánico. También, se puede visualizar las líneas que se generan por cada hilo depositado en el proceso de impresión 3D.



Fig. 36 Apariencia visual de membranas cerámicas impresas y sinterizadas.

Apariencia en verde de las membranas impresas sobre las superficies empleadas

De las superficies empleadas, la de yeso fue la que presentó un mayor desempeño de la membrana en verde y a su vez en el desmoldeo. Las demás superficies, generaron lo que se muestra en la parte derecha de la Fig. 37, por esto los procesos de impresión 3D se realizaron sobre la superficie de yeso.



Fig. 37 Membranas cerámicas en verde sobre superficie de yeso (izquierda) y vidrio liso (derecha).