

Estudio técnico de viabilidad en obtención de CaCO_3 con cáscaras de huevo y conchas.

Grisales Quintero, Juan Pablo^a,

Aguilera Gálvez, Gabriel Felipe^b, García Acevedo, Sandra J.^c,

^a Estudiante de Ingeniería de Procesos, Universidad EAFIT, Medellín Colombia

^b Consultor Senior, Asesor del Proyecto de Grado, AH Consulting S.A.S., Medellín, Colombia

^c Profesional Investigación y Desarrollo, Co-asesor del proyecto de grado, Área soluciones cementantes, Grupo Argos S.A, Medellín, Colombia

Resumen

La caliza es un material extraído de canteras, zonas que debido al tiempo de explotación tienden a un incremento en el agotamiento de este recurso. El componente principal de esta caliza es el carbonato de calcio, material que está presente en residuos sólidos como cáscaras de huevo y conchas de mar, elementos que no son aprovechados industrialmente y generan un problema de disposición final de uso. Estos pueden tener un potencial en diferentes campos industriales, uno de estos se encuentra en el sector agronómico donde el tamaño de partícula del CaCO_3 y sus similares (cal, hidróxido de calcio) tienen un desempeño importante en la aplicación de suelos, específicamente en el control y neutralización de la acidez en estos. En este trabajo se realizaron operaciones de molienda, analizando el tiempo de la actividad y las cantidades obtenidas en una serie de tamices (40, 140, 325), teniendo en cuenta variables de operación como velocidad de giro del molino (43 y 130 rpm), distribución en el tamaño de bolas-DTB (uniforme, fina, estándar y gruesa) y la granulometría de cáscaras de huevo y conchas de mar (sin reducción de tamaño, 1.2-1.4mm, 0.18-0.42mm). La caracterización de los productos obtenidos arroja una temperatura de descomposición de 830°C (prueba de TGA) y con un FRX se determinó 94.54% de carbonato de calcio en muestras de conchas, cáscaras de huevo, producto molido. Con el trabajo realizado se afirmó que, con diferentes tamaños de bolas, una velocidad de 43 rpm y una alimentación reducida antes de la molienda tienen una mejor respuesta en el tiempo total de operación (9.5 horas) y un producto más fino (pasante malla 325) y una captación de 934 kg de cáscaras por día en principales puntos de valle de Aburrá tienen el potencial de generar 883 Kg de CaCO_3 al día.

1. Introducción

El carbonato de calcio es conocido como el mineral más abundante de la naturaleza, se encuentra en la tierra en forma de caliza o mármol, la obtención de este material se da principalmente por explotación minera. Actualmente esta actividad presenta dificultades en diversas regiones del país a causa de la minería ilegal y las malas prácticas de extracción, sumado al agotamiento progresivo de las reservas naturales en diferentes canteras de abastecimiento, en el cual se reporta un valor de agotamiento igual a \$1.700.000.000 COP [2], [3]. Es así como residuos sólidos generados como desechos antropogénicos, cuentan con algunas estructuras como conchas de mar y cáscaras de huevo, en los cuales se conforma alrededor del 95% de su composición [1]. Su poco aprovechamiento puede tener un valor benéfico desde el plano social, sumado a un desarrollo económico en el sector industrial si son tenidos en cuenta como fuente de obtención de carbonato de calcio. Cuando se considera las conchas de mar como un posible insumo de carbonato de calcio, es relevante afirmar que estos caparzones contienen alimento autóctono de ciertas zonas del país, donde disfrutaban y se plantean cultivos de bivalvos como atractivo gastronómico especialmente en el caribe colombiano [4]. Otro de los alimentos más tradicionales del país es el huevo, el cual tiene un consumo considerable, ligado a un impulso de desarrollo económico pues, la producción de estos en el último año según los reportes de FENAVI fue cercanos a los 13.900.000.000 de

unidades [5]. Para los huevos y los bivalvos, su principal atributo comercial va al interior de estos, no obstante, en ambos casos la cáscara y la concha son desechadas, la generación de estos, la composición química y la implementación de metodologías de disminución de tamaño de partículas, hacen que la producción de carbonato de calcio en un nivel industrial a partir de estos residuos pueda contemplarse en un tiempo no muy lejano. Éste tiene diversos usos y aplicaciones, desde insumos para el sector de la construcción, como material de piezas biomédicas, insumo de mejoramiento de propiedades de pinturas e incluso en el campo de agro insumos es otro de estos ejemplos, donde es utilizado como un estabilizador de la acidez de suelos y un agente de control de polución [6]. En los últimos años se han estudiado con desechos y/o subproductos orgánicos como insumos en el sector agronómico, el bagazo de caña ha sido uno de estos ejemplares, el cual con un proceso de combustión de gases obtienen carbonato de calcio por medio de la captación de los gases generados en soluciones alcalinas, teniendo como propósito el control de pH en tierras de cultivo [7]. Siguiendo la línea de aplicaciones e investigaciones, muchos de los productos que se comercializan revelan una gran importancia en el tamaño de sus productos, es así como las operaciones de reducción de tamaño han sido contemplados en distintas industrias para garantizar eficiencia de su producción, sectores de alimentos, pinturas y cementos se benefician de estas operaciones, siendo vitales para sus réditos. En este último grupo se han realizado operaciones con molinos de bolas, variables como la velocidad de giro, la carga de cuerpos moledores y el tiempo de residencia, han sido los factores que han influenciado para cierto caso de estudio en el porcentaje de material (Clinker) pasante de malla 45 y el área superficial, encontrando un crecimiento del último y un comportamiento proporcional en el porcentaje del pasante de malla al aumentar la velocidad. El cambio de carga de cuerpos moledores no representa un impacto significativo y el tiempo de residencia incide inversamente a las variables de respuesta [8]. Para el oficio agrícola, el cuidado de la tierra es fundamental para el sostenimiento de muchas familias, es por lo que, el conocimiento y aplicación de operaciones de reducción de tamaño de partícula, permite que la comercialización y el uso de agro insumos se convierta en un factor crucial para el funcionamiento del insumo. Comúnmente es la cal (óxido de calcio) quien garantiza la eficiencia de su adición en tamaños de partícula menores a 0.25 mm y el rendimiento de estos es del 100% [9], [10].

Este proyecto busca establecer de una manera técnica la viabilidad técnica de considerar residuos sólidos (cáscaras de huevo y conchas de mar) como fuente de obtención de carbonato de calcio a partir de una molienda en húmedo y escala laboratorio, con variables de operación (velocidad de giro del molino, distribución de la carga de cuerpos moledores y el tamaño de partícula de la alimentación) que permitan dimensionar alcances reproducibles en planta, para así dar una evaluación de su potencial económico [11] en un sector del área metropolitana (valle de aburrá), de esta forma dar una primera validación de una metodología de operación con un desecho orgánico doméstico/industrial en un ámbito productivo. A pesar de que en trabajos anteriores se han considerado subproductos como el bagazo de caña en el estudio de materias primas, este se basa en un proceso de combustión netamente y, en el cual no se atañe importancia al tamaño de partícula y puede ser una dificultad en la implementación del producto en estudio. Aplicar operaciones de molienda (siendo el molino de bolas uno de los equipos más utilizados), una de las más recurrentes en diferentes modelos de negocios de la región, puede ser una metodología útil en el desarrollo de nuevos productos finos [12] como los expresados anteriormente, sin embargo para este trabajo se argumentará el tiempo como un indicativo y no una limitante para determinar el tiempo efectivo para una distribución de tamaño deseada, la DTB permitirá ver la relación de los diferentes tamaños de bolas y la reducción de tamaño del material, a partir de una medición de partícula determinada, facilitando la documentación de datos para una futura metodología de molienda para cáscaras de huevo y conchas de mar.

2. Materiales y métodos

2.1. Recepción de materias primas:

La recolección de las cáscaras fue el primer paso en la metodología. Estas fueron lavadas con abundante agua, luego fueron depositadas en agua hirviendo hasta separar el material orgánico y demás contaminantes (la membrana interior se conserva), de igual forma, las conchas fueron lavadas con abundante agua y detergente para eliminar la suciedad con las que estas llegaron. El secado de ambos materiales se hizo al aire libre y la duración de esta fue variable (condiciones climáticas). El material seco fue dispuesto para los tres escenarios propuestos en la molienda, en el primer caso el material se ingresó a la molienda húmeda con el tamaño en que fueron recibidas, para el segundo, el material fue triturado hasta obtener un alimento con una distribución de

tamaño pasante malla número 14 y un retenido en la malla número 16 y el cual se denominó “material triturado”. Finalmente, el material fue sometido a una segunda trituración (material pulverizado) donde el alimento con el que se trabajó tuvo un diámetro de partícula que pasó del número de malla 40 y se retuvo en una malla número 80 (tamices standard, de varios fabricantes- Analytica LTDA, Industria Colombiana, entre otros) siendo clasificados por la acción de movimiento de un ro-tap Pinzuar PS32-163 modelo L150. Para el caso de las conchas de mar las trituraciones y pulverizaciones se efectuaron en un molino de discos Bico Braun L150-UA Motorwise y para las cáscaras de huevo se realizó una trituración manual y un pulverizado en un molino de bolas.

2.2. *Calculo de cuerpos moledores y material:*

La molienda se efectuó en vía húmeda con un 55% de sólidos, los cuales estuvieron repartidos en un 80% de cáscaras de huevo y 20% con conchas de mar, además se hizo la inclusión de un polímero aniónico (Indol RC) para el control de la dispersión de los sólidos en la suspensión durante la acción de molienda, la cantidad empleada para este aditivo fue del 1% en base a la cantidad de sólidos totales empleados. Al tratarse de una suspensión fue necesario calcular la densidad de la suspensión para determinar el monto de material a moler, para esto se tomó una muestra con 50% de sólidos, se agitó vigorosamente y se midió la densidad de esta en un picnómetro, se secó el material en un horno (Thelco Precision PS Scientific GCA mecánica modelo 27) hasta obtener una masa libre de humedad, calculando de nuevo el porcentaje de sólidos y así despejar K_B en la ecuación que se expresa a continuación [13]:

$$\%P = \frac{K_B * (\rho_P - \rho_L)}{\rho_P} \quad (1)$$

Donde %P es el porcentaje de sólidos en la suspensión, K_B es la constante de equilibrio o relación de sólidos en suspensión, ρ_P es la densidad de la suspensión, ρ_L es la densidad del líquido. Con esta ecuación es posible determinar la densidad de la suspensión y posteriormente hallar la masa de sólidos que se empleará en los ensayos, la cual se desprende de la siguiente ecuación [14]:

$$V_P * (\rho_P - \rho_L) = m_S \frac{(\rho_S - \rho_L)}{\rho_S} \quad (2)$$

Donde V_P es el volumen de la suspensión, m_S es la masa del sólido y ρ_S es la densidad del sólido, éste es calculado teniendo en cuenta la relación que tiene con la constante K_B , como se describe:

$$K_B = \frac{\rho_S}{\rho_S - 1} \quad (3)$$

Una vez determinados los valores relacionados con el material se procede a hacer el cálculo de las variables de operación, estos dependen de las dimensiones propios del molino. Para el proyecto se usaron tres molinos cerámicos, dos molinos con iguales características (12.2 cm de altura y 16.7 cm) y un tercer molino Paul Abbé (20 cm de alto y diámetro de 17.6 cm) con estas se determinan la velocidad crítica del proceso [15] y la cantidad de cuerpos moledores, se tuvo en cuenta una capacidad de cuerpos moledores de un 19% para el primer molino y un 50% para los restantes, considerando espacios entre las bolas de un 40%, una capacidad de llenado del material del 25% y un porcentaje de ocupación efectivo del 60%. Las fórmulas de operación se describen a continuación [13], [14]:

$$V_{Molino} = \pi * r^2 * h \quad (4)$$

$$V_{Bolas} = V_{Molino} * \%Llenado * eficiencia\ molienda \quad (5)$$

$$V_{Intersticio} = V_{Molino} * \%Llenado * \%espacios\ entre\ bolas \quad (6)$$

$$V_{Sobre\ bolas} = V_{Molino} * \%Llenado \quad (7)$$

$$V_{Material} = V_{Sobre\ bolas} + V_{Intersticio} \quad (8)$$

Las bolas y el material de alimentación fueron trabajados en unidades másicas, para el caso de las bolas se consideró una densidad de 3.6 g/mL. La densidad del material en suspensión fue de 1.579 g/mL.

Tipo de volumen	Molino 1 (mL)	Molino 2 y 3 (mL)
Volumen del molino	4865.710	2672.290
Volumen de las bolas	555.556	801.687
Volumen de intersticios	369.794	534.458
Volumen sobre carga de bolas	462.242	668.072
Volumen del material (suspensión)	832.036	1202.530

Tabla 1. Datos de Volumen para dimensiones del molino, cuerpos molidores y suspensión.

2.3. Condiciones de molienda:

Tamaño (pulgadas)	DTB		
	Fina	Estándar	Gruesa
0.75	25%	20%	-
1	60%	45%	25%
1.25	15%	20%	60%
1.5	-	15%	15%

Tabla 2. Distribución de tamaño de bolas para molienda.

Para los dos últimos molinos se trabajaron con tres distribuciones de tamaño de bolas (DTB), definidas como: Gruesas (tres tamaños promedio de bolas), estándar (cuatro tamaños promedio de bolas) y finas (tres tamaños promedio de bolas), todas de alúmina y, una velocidad de giro promedio de 43 rpm, propuesto como valor aproximado a 35% de la velocidad crítica y cercano a las velocidades empleadas convencionalmente en plantas [16], controlado por un variador de velocidad Siemens Sinamics 6110 AC a una frecuencia de 30 Hz. En el caso del primer molino, no hubo configuración en DTB y se trabajó con una distribución de tamaño uniforme promedio de 1.25 pulgadas a 130 rpm (velocidad de giro única del motor para el movimiento de los rodillos). Para cada tipo de tamaño de sólidos se le aplicó las DTB expresadas en la tabla 2, las moliendas se llevaron a cabo hasta alcanzar un residuo de sólidos en malla (RSM) cercano al 5%. Una vez terminadas las moliendas se tamizó el material obtenido en las series de tamices respecto a la distribución de tamaño en las que el carbonato de calcio o la cal tienen una eficiencia mayor al 80%. Estas se hicieron en húmedo manualmente en una serie de tamices N° 40, 140, 325, cuantificando la cantidad de material distribuido en cada uno de los tamices, posteriormente fueron secados en una estufa Thelco Precision PS Scientific GCA mecánica modelo 27. La medición del residuo en malla 200 se explica en la siguiente fórmula:

$$\%RSM_{200} = \frac{\text{Cantidad de sólidos retenido en malla 200}}{\text{Cantidad de muestra total}} * 100 \quad (9)$$

2.4. Caracterización de muestras:

La caracterización del producto obtenido en la molienda fue por medio de un FRX (Fluorescencia por Rayos X) [17], [18] donde se compararon cáscaras de huevo, conchas de mar y una muestra del material de molienda, todas en un tamaño pasante malla 325. Dicho proceso consistió en tomar las muestras en un horno para ser calcinados a 900°C durante una hora, luego se tomaron las muestras calcinadas (0.74g) y se adicionó un fundente (8 g aproximadamente), donde se obtuvieron perlas, las cuales posteriormente fueron sometidas a rayos X en las que finalmente fueron cuantificadas las cantidades de CaCO₃ de cada muestra en el Zetium- Malvern Panalytical [19]. En paralelo se realizó un TGA [20] (Análisis Termogravimétrico- TGA Q500 V20.13 Build

39) en un ambiente de nitrógeno 100% con una rampa de ascenso de 20°C/min hasta alcanzar 1000°C, acción para determinar una temperatura donde se perciban cambios en las propiedades químicas en una de las muestras seleccionadas de la molienda, en este caso, la descomposición química. Luego de realizarse la prueba se depositaron los ejemplares en polvo (cáscaras de huevo, conchas de mar, muestra del material de molienda y una muestra de carbonato de calcio comercial, adquirido en uno de los puntos de venta de Protokímica S.A.S) en refractarios, previamente pesados y después fueron llevados a un horno Nabertherm (mufla con capacidad de llegar a los 3000°C), donde se realizó una curva de quema en el cual se dio un ascenso hasta 850°C durante tres horas y se mantuvo allí durante otras tres horas. Al finalizar la quema se pesaron nuevamente los materiales. Los gráficos fueron realizados en el programa “Origin pro9.0”.

2.5. Potencial económico:

El potencial económico de los residuos sólidos como fuente de obtención de carbonato de calcio, se realizó a partir de información directa con empleados de una empresa productora y comercializadora avícola, donde se reportaron cantidades de producción al mes para las siete zonas de mayor venta de huevos y la cantidad de cáscaras desechadas en la línea de ovoproductos de la misma compañía, de igual forma se tuvo en cuenta la cantidad productos alimenticios que contienen conchas (mejillones, almejas, entre otras) en la Central Mayorista de Medellín. Se pesaron alrededor de diez huevos (promedio de 63g) y posteriormente se pesaron las cáscaras, donde se tuvo un valor promedio para las cáscaras (7 g, contando la membrana interna) y para las conchas se asumió un 35% del peso del bivalvo. Con esta información se tuvo en cuenta variables como ubicación (desde el lugar de la venta hasta el centro de producción en Carmen de Viboral, Antioquia, Colombia), información que se suministró por la aplicación móvil “Google Maps” y se optó por la vía de menor distancia, cantidad de huevos al día y composición química de los productos obtenidos en la molienda, asignándoles valores de relevancia (escalas de 1 para el grado de importancia más bajo, 5 como nivel medio y 10 para el de mayor significancia) a cada ítem (distancia y producto al día). Se realizó un diagrama de Pareto para visualizar las variables más relevantes para tener en cuenta, contrastando el precio por unidad másica de producción respecto al carbonato de calcio comercial en boca de mina.

3. Resultados y análisis

3.1. Velocidad de giro, distribución de tamaño de bolas y tamaño de partículas de alimentación:

Las variables analizadas para la operación de molienda fueron evaluadas en conjunto y no individualmente, obteniendo diferentes tiempos de operación y reducción de tamaño del material inicial. Las gráficas 1 y 2 muestran como el porcentaje de RSM 200 disminuye en el tiempo comparado a diferentes velocidades de giro (130 y 43 rpm), volumen de cuerpos moledores (19% y 50%) y diferentes distribuciones de tamaño de bolas (DTB). Para el primer molino la actividad se realizó con una DTB uniforme, ofreciendo dos escenarios respecto a la operación de los molinos. Se observa en la molienda de los insumos sin una trituración previa y DTB estándar, altibajos durante la reducción de tamaño. Una explicación para esto se debe principalmente a la dispersión de los sólidos en el agua (homogenización de la suspensión), donde la acción del dispersante no tiene un gran efecto en tamaños de partícula grandes en los sólidos, dificultando la homogenización de la suspensión, donde se sedimentan [21] e impiden el movimiento de impacto de los cuerpos moledores en la mezcla, acción que va reduciéndose en el tiempo de operación [22], además de aglomeraciones de partículas, comportamiento observado en las primeras tomas de muestra de RSM 200 de los ensayos con una granulometría de alimentación intacta (sin trituración previa). En el caso de la industria polimérica, el carbonato de calcio se usa como insumo para pinturas con el fin de tener efectos de acabado. El tamaño de partícula tiene gran influencia, entre más pequeña sean las partículas mejor será la acción del agente dispersante [23]. Considerando la naturaleza de las materias primas, además de diferencias físicas y químicas, estas tienen influencia en la molienda. En el caso de las cáscaras de huevo, cuando la membrana interna está en contacto con el agua formaba una capa acolchada, dicha capa fue más espesa en el inicio de las moliendas, especialmente en las que la alimentación no ha sufrido una trituración previa, mientras que, en el caso de las conchas, estas fueron el principal residuo encontrado en las mallas de retenido más grueso.

Para las moliendas trabajadas a una velocidad de giro de 43 rpm si hubo variaciones en la DTB como se muestra en la gráfica 1. El material tuvo una reducción progresiva de residuo retenido en malla 200, éste alcanzó las menores duraciones (alrededor de 9.5 horas de operación) para aquellas que tuvieron una reducción de tamaño previo a la alimentación del molino de bolas y, además una DTB gruesa con alimentación sin trituración previa a la molienda (mirar gráfica 2) alcanzó un lapso cercano a 7 horas. Al observar la gráfica 3, se puede ver un ahorro en el tiempo total de molienda, donde el mayor tiempo registrado fue para el material con una trituración previa a las pruebas realizadas. Al verificar la información encontrada en los gráficos y la literatura, se denota la relación que existe entre el área de contacto de la bola y el tamaño de partícula de alimentación, es decir, al tener un tamaño de bola mayor tendrá una mejor reducción de tamaño en una partícula con un área de contacto similar, favoreciendo el impacto de las partículas del material y las bolas. Sin embargo, a medida que se va disminuyendo el tamaño de las partículas va decreciendo la probabilidad de impacto de las bolas entre sí, los intersticios de las bolas se verán mejor aprovechadas con diferentes DTB, propiciado una mejor reducción del tamaño de partículas [24], [25].

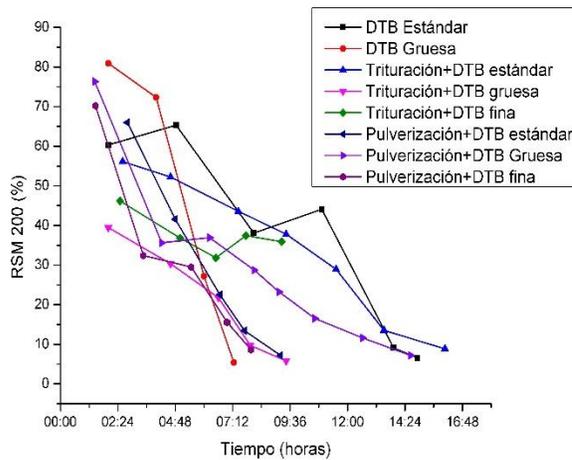


Gráfico 1. RSM 200 vs. tiempo, velocidad de 43 rpm.

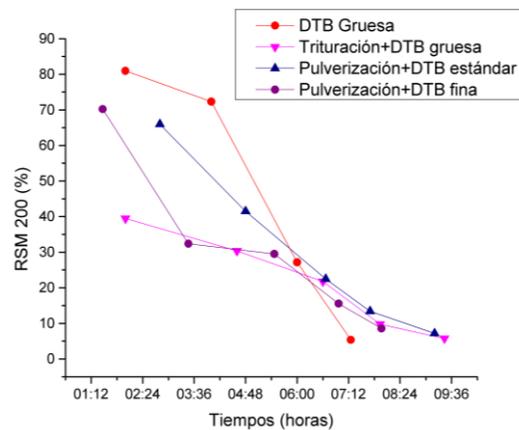


Gráfico 2. RSM 200 vs. tiempo, las cuatro DTB más rápidas a 43 rpm.

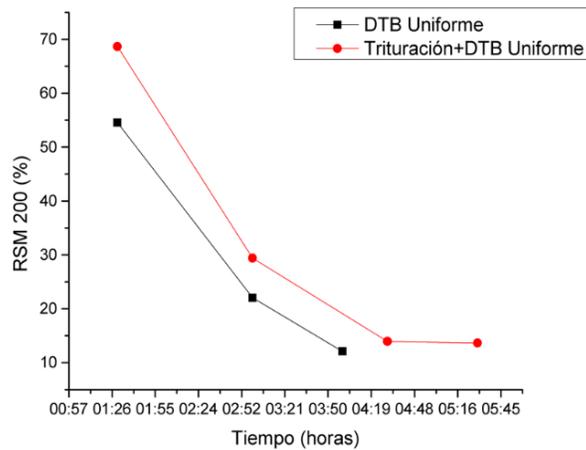


Gráfico 3. RSM 200 vs. Tiempo, velocidad de 130 rpm.

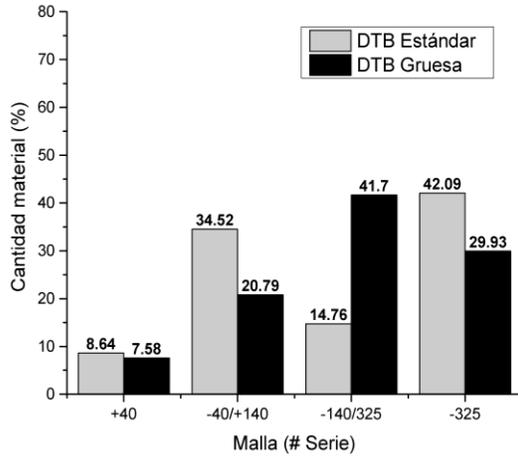


Gráfico 4. Cantidad de material distribuido en serie de tamices para una alimentación sin trituración previa, velocidad de giro de 43 rpm.

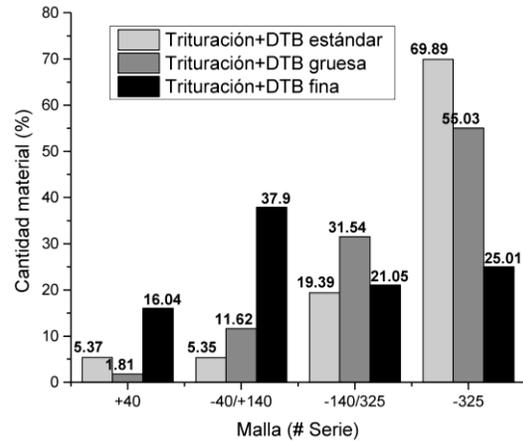


Gráfico 5. Cantidad de material distribuido en serie de tamices para una alimentación triturada, velocidad de giro de 43 rpm.

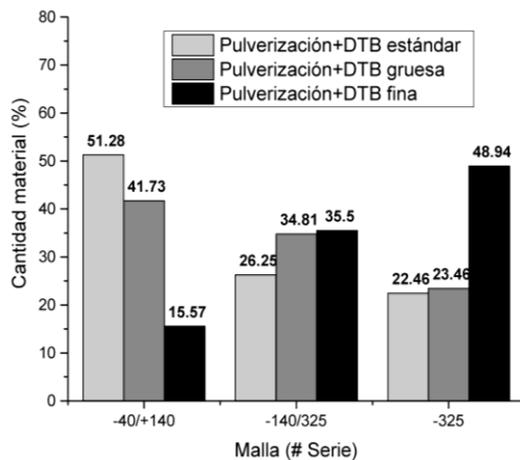


Gráfico 6. Cantidad de material distribuido en serie de tamices para una alimentación pulverizada, velocidad de giro de 43 rpm.

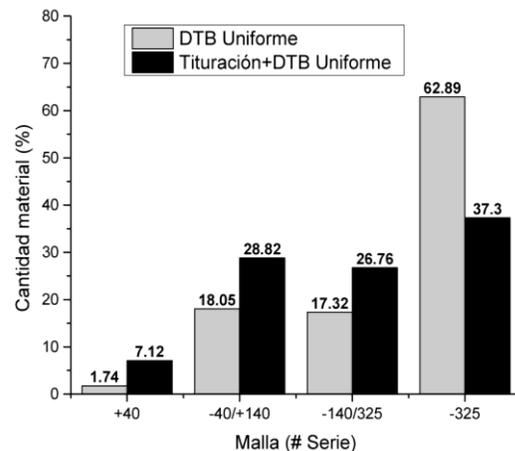


Gráfico 7. Cantidad de material distribuido en serie de tamices para un DTB uniforme, velocidad de giro de 130 rpm.

En el gráfico 5 se describe la relación de las diferentes DTB y las granulometrías del material alimentado a una velocidad de giro de 43 rpm, arrojando como mayor porcentaje el material más fino para DTB estándar y gruesas (69.89% y 55.03%) cuando el material ha sido triturado previamente. Mientras que la DTB fina en el mismo contexto alcanza una mayor reducción en mallas intermedias (37.9% y 21.05%). Cuando la alimentación ha sido pulverizada (gráfico 6) la que tiene una mayor generación finos es la DTB fina con 48.94%, mientras que con el mismo tipo de alimentación las DTB estándar y gruesas tuvieron mayor retención de material en el rango más alto de tamizado (51.28% y 41.73%), siendo la retención más alta respecto a los otros escenarios de alimentación. En el gráfico 4, los porcentajes de distribución de la alimentación sin trituración previa fueron variables para el DTB estándar ya que, la retención de las mallas fue mayor en el diámetro de malla más fina (42.09%) pero también tuvo un porcentaje moderado en la granulometría -40/+140 (34.52%). Nótese que en el caso de la DTB gruesa el porcentaje de retención en las mallas fue progresivo a excepción del pasante de malla 325 en el cual tuvo un descenso respecto al anterior. Finalmente, para la molienda realizada a 130 rpm (gráfico 7), una DTB uniforme muestra como una alimentación sin reducción de tamaño previa tiene un notable porcentaje de material ubicado en el tamaño más fino (62.89%) mientras que el porcentaje que le sigue es de 18.05% (malla -40/+140) y, a pesar de que al producirse una trituración en el alimento hubo también un incremento, la cantidad de estos disminuyó respecto al anterior.

Respecto a las condiciones de llenado y operación de molienda, la velocidad de giro disminuye el tiempo de operación promoviendo la libre caída de las bolas dentro del molino, generando así efectos de impacto de las partículas con las bolas, empero, la carga de las bolas afecta la operación. Aunque se tenga una mayor velocidad (molino 1) superando incluso la velocidad crítica (la velocidad de giro de operación recomendada es el 75% de la velocidad crítica), puede generar una acción centrífuga de los cuerpos moledores y la molienda se limita al rozamiento del material de las paredes con las bolas [26]. El volumen que ocupan los cuerpos moledores dentro del molino es menos de la mitad de los cuerpos recomendados (50% del volumen total del molino) y, a pesar de que se llega a un RSM cercano al 5% y la velocidad manejada se pueda tener como compensación, la distribución del tamaño de partícula se ve afectado, obteniendo material sin una reducción efectiva o total del material (la suspensión pase por malla 40) en el tiempo, como se pudo ver en el gráfico 3 y 7. Otro factor que también tiene implicaciones son las DTB uniformes, ocasionando una reducción de tamaño cada vez menor, por lo cual el RSM tiende a estabilizarse y los intersticios en el espacio de molienda se mantienen igual sin ser aprovechadas las colisiones entre las bolas totalmente, debido a una diferencia granulométrica, dicho comportamiento se ha explicado en trabajos anteriores con materiales metálicos [27]. Se aprecia finalmente que, al analizar las velocidades empleadas, los tiempos de molienda y los porcentajes del material distribuidos en los tamices, una de las mejores combinaciones es una alimentación triturada con una DTB gruesa, ya que en esta configuración se hace una mejor distribución del material en la serie de tamices donde se va aumentando la cantidad de material fino en la molienda y lo hace en uno de los menores tiempos para una velocidad de 43 rpm.

3.2. Caracterización:

La gráfica 6 muestra la pérdida de peso respecto al tiempo del ejemplar que se obtuvo en la molienda, denotando cambios en el peso de esta desde 625-630°C hasta 830°C aproximadamente, alcanzando una variación máxima dentro de este rango de 5.25 %Peso/°C. El peso tuvo una pérdida de su peso inicial cercano al 45%. Teniendo en cuenta estos rangos de temperatura se realizó una prueba de calcinación, con las muestras en las condiciones que se muestran en la tabla 3 para verificar el contenido del carbonato de calcio obtenido con el reportado en la literatura, como prueba preliminar en la determinación de la composición química (CaCO₃).

Prueba de calcinación				
Material	% Humedad	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Pérdida de peso (%)
Conchas de mar	1.6	138.9	101.7	26.782
Cáscaras de huevo	1.5	138.9	99.2	28.582
Producto molienda	3	139.1	102.4	26.384
CaCO ₃ comercial	13.1	139.1	102.9	26.024

Tabla 3. Datos prueba de calcinación en horno.

Teniendo en cuenta la humedad de las muestras se realiza por estequiometría la determinación de la cantidad de carbonato de calcio para cada uno, arrojando porcentajes de composición para las conchas de mar 62.5%, 67.1% para las cáscaras de huevo, el material obtenido en molienda tuvo un 58% del mineral y en el caso del carbonato de calcio suministrado comercialmente tuvo un 32.1%. Dichos datos reflejan una inconsistencia con los datos teóricos, a pesar de que el CaCO₃ comercial fue la sustancia más húmeda empleada y considerando que la gráfica 8 en pruebas de este tipo denotan que no hay una ganancia en el peso y se sugiere una descomposición química del material [28], los datos no reflejan confiabilidad para el reporte al cuantificarse un valor inferior al real y en el que se debería tener (igual o cercano al 100%). Como explicación a este fenómeno, basándose en la prueba realizada de TGA y la documentación en la literatura se sostiene que, pueden darse dos reacciones en las que se producen CaO y Ca(OH)₂. Respecto a la temperatura de calcinación, las cáscaras de huevo reportan una temperatura de descomposición del carbonato de calcio existente en ella se da en rangos de temperatura de 800-900°C [29], [30] lo cual corresponde con la temperatura encontrada a la muestra de molienda analizada. Se verifica también en registros experimentales y teóricos con el porcentaje de pérdida aproximado es del 30% [31], porcentaje similar a los obtenidos. Una diferencia entre los resultados obtenidos y los que se registran en la literatura puede ser el ambiente de análisis ya que, en ambientes de nitrógeno (este se hace con la intención de que no haya interferencia de humedad en el ambiente), muestras como la cascarilla de arroz y arcillas tienen una variación de peso menor en aumento de temperatura respecto a un ambiente de

aire [32], ambientes de calcinación distintos que pueden distorsionar los datos. La configuración de la mufla, el tiempo de residencia (ascenso y mesa) pueden ser factores fundamentales en la medición y pueden tener errores en estos. Por esta razón la prueba de TGA se tuvo en cuenta como prueba preliminar para identificar la temperatura de descomposición del material de molienda y tener un dato comparativo al de la literatura y verificar de esta forma si era factible determinar la composición de los sólidos alimentados en la mufla, el cual no fue equiparable y solo se tuvo en cuenta como prueba fallida, es donde el FRX tuvo un carácter más confiable para la obtención de los datos de composición para las muestras.

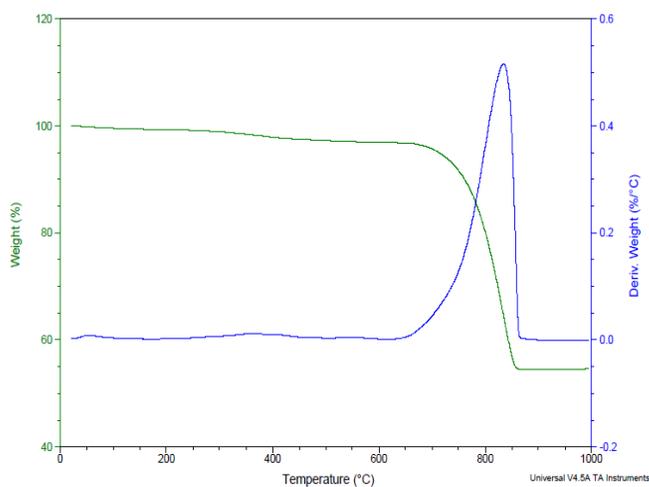


Gráfico 8. Curva TGA obtenida para muestra de molienda.



Ilustración 1. Muestras de cáscaras de huevos, conchas de mar, producto de molienda y carbonato de calcio comercial después de calcinación

Con los resultados obtenidos, en base a la relación estequiométrica $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ y asumiendo PM 100 g/mol para el $CaCO_3$, 56 g/mol para CaO , se tiene que, para la muestra de molienda fina la cantidad de $CaCO_3$ es de 94.54%, para la cáscara de huevo 93.39% y 94.84%. Las tres muestras se mantienen en el rango de composición reportado en la literatura [1], [29], [30]. Se ve una composición intermedia en el producto de la molienda respecto a las muestras individuales de las cáscaras de huevo y conchas, lo que denota un mejoramiento de dicha característica en la proporción utilizada (80% cáscaras de huevo y 20% conchas de mar) si se compara dicha característica en solitario para las cáscaras de huevo.

Muestra	Molienda fina	Cáscara de huevo	Conchas de mar
Pérdida	45.62	46.64	43.71
SiO ₂	0.43	0.06	1.18
TiO ₂	0.008	0.017	0.02
Al ₂ O ₃	0.16	0.07	0.25
Fe ₂ O ₃	0.06	0.01	0.83
Mn ₃ O ₄	0	0	0.006
MgO	0.36	0.41	0.1
CaO	52.94	52.3	53.11
Na ₂ O	0	0	0.205
K ₂ O	0.013	0,008	0.018
P ₂ O ₅	0.204	0.289	0.059

SO ₃	0.14	0.16	0.27
V ₂ O ₅	0.001	0	0
Cr ₂ O ₃	0	0	0.002
SrO	0.125	0.121	0.189
ZrO ₂	0.001	0	0
BaO	0.009	0.007	0.011
NiO	0	0.002	0
CuO	0	0.004	0.008
ZnO	0	0	0.009
PbO	0	0	0.005
HfO ₂	0.006	0.008	0.013

Tabla 4. Resultados de prueba de FRX.

3.3. Potencial económico:

Los datos suministrados por la compañía avícola y teniendo en cuenta las pruebas realizadas anteriormente (composición de carbonato de calcio) se presenta la siguiente tabla, los valores de cáscaras de huevos y conchas de mar:

Fuentes de extracción de carbonato de calcio							
Zonas	Huevo-conchas (Und/mes)	Huevo (Kg /mes)	cáscaras (Kg/día)	CaCO ₃ (Kg/día)	Distancia (Km)	Producto al día	Ubicación
	-			-	-	10	5
Itagüí	800000	50400	213.231	201.588	57	10	5
Bello	650000	40950	173.250	163.791	55.5	10	5
Belén	320000	20160	85.292	80.635	55.7	5	5
Laureles	320000	20160	85.292	80.635	58.9	5	5
Castilla	340000	21420	90.623	85.675	55.6	5	5
Caribe	320000	20160	85.292	80.635	58.6	5	5
Córdoba	320000	20160	85.292	80.635	57.6	5	5
Francisco Zea	320000	20160	85.292	80.635	56.9	5	5
Empresa-Desechos	114286	7200.018	30.462	28.798	0	1	10
Conchas-Central Mayorista	10530	163.215	2.197	2.077	57.8	1	5

Tabla 5. Calificación de ítems relevantes en el potencial económico del producto.

En la tabla 5 se presentan las unidades de huevo que se venden al mes en las diferentes zonas del valle de Aburrá, además se asume que las cáscaras representan el 11% de la masa total del huevo. Se consideró además 26 días de ventas al mes y con la composición química hallada (producto de molienda) se determinó la cantidad en kilogramos de carbonato de calcio obtenido. El factor “producto al día” se le asignó mayor relevancia (10)

ya que es la variable de interés en el que se enfoca el trabajo, de igual manera a la ubicación se le dio una importancia de 5 en la escala. Los lugares con mayor potencial se muestran en el gráfico 9.

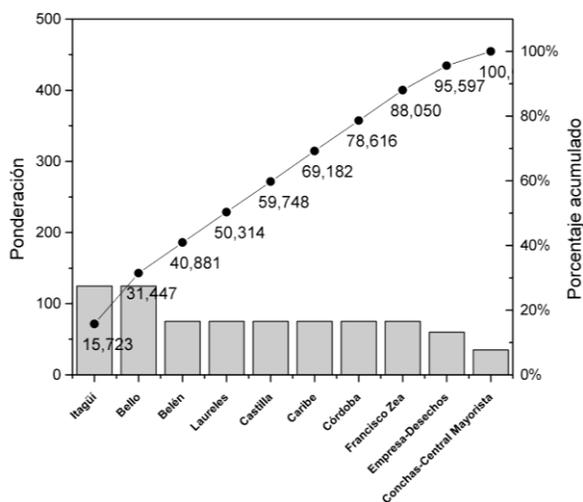


Gráfico 9. Diagrama de Pareto para las zonas de mayor venta del valle de Aburrá y conchas de mar en la Central Mayorista.



Ilustración 2. Mapa del valle de Aburrá y los municipios de mayores ventas de huevo de una empresa avícola.

Al apreciar el diagrama de Pareto, las conchas de mar son las que menor relevancia tienen, descartando una intervención en el modelo económico del proceso dado por la cantidad y no por la calidad del mismo. Además, se podría excluir la participación de las cáscaras de huevo, sin embargo, al no tener problemas de transporte sería un insumo extra. Cerca del 90% de las zonas documentadas pueden ser aptas a estas condiciones para la implementación de una metodología de procesamiento de minerales enfocados al sector agroindustrial, con un potencial de 883 Kg de carbonato de calcio. Si se toma el valor establecido por la UPME para los minerales no metálicos [33], donde el carbonato de calcio tiene un costo de 50452.31 COP por tonelada (50.452 COP/Kg) y se considera en un escenario tomar la producción potencial de carbonato de calcio a partir de cáscaras de huevo y se le aplica el mismo precio, representaría alrededor de 44500.58 COP/día, un precio al cual no se han tenido en cuenta costos de operación, transporte, entre otros, los cuales puedan afectar el precio real del producto. No obstante, se debe tener en cuenta que el mineral debe ser extraído por medio de excavación/explotación y beneficiado en ocasiones y, si se compara con los residuos trabajados, en primera instancia las cáscaras de huevo y las conchas son materias primas que se obtienen de manera gratuita, esto conlleva un costo que oscila entre el 30 y 35% del costo total del producto o proceso, además poseen una fuente equivalente de carbonato de calcio equivalente al mineral extraído y al tratarse de materiales frágiles pueden representar un ahorro cercano al 45% en operaciones de molienda contrastando el proceso para el mineral [34]. Desde una perspectiva ambiental, el procesamiento de estos residuos puede generar beneficios ambientales tanto para las compañías como para las comunidades implicadas, tanto en la disposición de desechos como en la generación de nuevos empleos.

4. Conclusiones

La aplicación metodológica de proceso de reducción de tamaños para un material, en este caso, una mezcla de cáscaras de huevo y conchas de mar, hacen que problemas como la disposición final de residuos como los ya mencionados tengan un uso industrial, se amplíe el tratamiento de estas y permitan diversificar las aplicaciones de materiales en el que actualmente solo se consideran como desechos y en el cual también se ataca un problema regional como lo es la minería ilegal. Con este proyecto se establecieron condiciones como velocidad de giro, diferentes DTB y granulometría del material de ingreso a la molienda, contemplando factores decisivos como el tiempo y distribución del tamaño de partículas (cantidad de producto distribuido en las series

de tamices empleadas) al momento de elegir un protocolo de operación para los insumos comentados, arrojando como mejor combinación una velocidad de giro de 43 rpm (valor que puede ser ajustado a operación en etapas industriales), una granulometría de bolas gruesa o estándar (la variación en el tamaño de bolas asegura un buen fraccionamiento de las partículas en medida que avanza el tiempo de molienda). Equipos como los molinos de bolas pueden ayudar en la fabricación de productos finos e independientemente del material que se trabaje las metodologías de molienda implementadas permiten observar cambios y diferencias entre las distintas configuraciones manejadas en las pruebas, también se percibió que la velocidad no es un garante de reducción adecuada sino se tiene un correcto llenado y una DTB acorde, dichas condiciones deben considerarse para una mayor certeza para la comparación de los resultados entre las pruebas que se realicen.

En el proceso de molienda se obtiene una reducción de tamaño sumado a un mezclado de desechos sólidos que han tenido una composición acorde a los reportados en la literatura, lo que da pie a tener aplicaciones en diferentes sectores industriales. El potencial económico del material producido tiene diversos factores que pueden hacer que prospere en una región (el valle de Aburrá). Si se tiene en cuenta solo la producción de una empresa dedicada al sector avícola y sus derivados, la recolección de estos desechos se limita a ciertas zonas, sumado a la cantidad de cáscaras que puede ser variable en el tiempo y aunque en este proyecto se demostró que para siete zonas del valle de Aburrá una empresa productora avícola pueda generar alrededor de 880 Kg de carbonato de calcio, no se debe descartar las ventas de las demás compañías con la misma misión, pues pueden atacarse otros lugares y el volumen de material aumentar proporcionalmente, además se deben contemplar variables como costos de operación, transporte y demás, para ajustar un precio coherente y que pueda competir con el carbonato de calcio vendido comercialmente, pues la rentabilidad del material depende de dichos factores. Asimismo, la inclusión de esta metodología y con una posterior ejecución industrial puede traer beneficios económicos para las empresas desde un plano legal, ventajas regionales respecto a la disposición final de residuos orgánicos, donde no se aprovecha en buena proporción alrededor de una tonelada de material al día y ofrecer impactos positivos a la sociedad y el medio ambiente.

Como fuente de extracción de CaCO_3 tanto las cáscaras de huevo y las conchas, son una buena alternativa pues su composición rica en dicho mineral otorga certeza en la calidad del producto que se dispuso en molienda, combinando ambos materiales y garantizado la reducción efectiva con un destino industrial. Para este última, se puede considerar como otro caso de estudio práctico a futuro, la funcionalización de este producto en suelos de producción agroindustrial y así verificar su eficiencia.

Referencias

- [1] M. Barros, P. Bello, M. Bao y J. Torrado, «From waste to commodity: transforming shells into high purity calcium carbonate,» *Elsevier*, n° 17, p. 400, 2009.
- [2] N. Garzón Tovar, «Análisis preliminar de los impactos ambientales y sociales generados por la minería de arcillas a cielo abierto en la vereda el mochuelo bajo, Ciudad Bolívar, Bogotá D.C., estudio de caso,» Pontificia Universidad Javeriana, Bogotá, 2013.
- [3] Ministerio de minas y energía de la República de Colombia, «Minminas: Gobierno de Colombia,» 24 Octubre 2014. [En línea]. Available: <https://www.minminas.gov.co/documents/10180/23923540/Valoracion+de+Reservas+Mineras+2016.pd/fb3e5447-14b1-4008-b7c0-dc9824a53d9f>. [Último acceso: 2 Marzo 2018].
- [4] J. Gómez-León, O. L. Quintero Lara y C. Romero Chica, «Etapas para el cultivo de bivalvos marinos (pectínidos y ostras) en sistema suspendido en el caribe colombiano,» Guerra Editores, Bogotá D.C., 2009.

- [5] Fenavi, «Estadísticas: Producción pública, huevos por unidades,» Federación Nacional de Avicultores de Colombia, Bogotá, 2018.
- [6] M. Hassibi, «Una perspectiva general del apagado de la cal y los factores que afectan el proceso,» Chemco systems L.P, Monongahela, 1999.
- [7] D. F. Herrera Morales y W. C. Galan Reyes, «Obtención de carbonato de calcio a partir de la descomposición térmica del bagazo de caña (*Saccharum Officinarum* L) y valoración preliminar de posible uso agrícola,» Universidad de los Llanos, Villavicencio, 2011.
- [8] A. Osorio, G. Restrepo y J. Marín, «Molienda de clinker de cemento: evaluación de la influencia de la velocidad de giro del molino, el tiempo de residencia y la carga de los medios de molienda,» Universidad de Antioquia, Medellín, 2008.
- [9] Colegio Mexicano de médicos agrónomos, «Academia.edu,» [En línea]. Available: https://www.academia.edu/20954902/Usos_agr%C3%ADcolas_del_carbonato_de_calcio. [Último acceso: 9 Abril 2018].
- [10] I. Lazcano Ferrat, «Cal agrícola: conceptos básicos para la producción de cultivos,» International Plant Nutrition Institute, Georgia.
- [11] R. Alvarado y Wilson, «Concepto y dimensión del potencial económico,» de *Potencialidad económica de Alta y Baja Verapaz*, Alta Verapaz, IDIES, 2004, p. 11.
- [12] W. L. McCabe, J. C. Smith y P. Harriot, «Reducción de tamaño,» de *Operaciones unitarias en ingeniería química*, Madrid, McGraw-Hill, 1991, pp. 868, 873.
- [13] Escuela de Ingeniería- Centro de Minería. Pontificia Universidad Católica de Chile, «Ecuaciones matemáticas,» [En línea]. Available: http://www7.uc.cl/sw_educ/simula/pdf/bondth/ecuaciones.pdf. [Último acceso: 7 Mayo 2018].
- [14] G. F. Aguilera Gálvez, «Variables de molienda en húmedo,» de *Capacitación de molienda en húmedo*, Medellín, 2011.
- [15] L. G. Austin y F. Concha A., «Condiciones de operación de molinos rotatorios de bolas: definiciones,» de *Diseño y simulación de circuitos de molienda y clasificación*, Concepción, CYTED, 1994, p. 10.
- [16] A. Szegvari y M. Yang, «Equipo de molienda por atrición y dispersión,» Kent State University, Kent, 1999.
- [17] M. Faraldos y C. Goberna, «Técnicas de emisión de rayos X,» de *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2012, pp. 417-418.
- [18] Servicios técnicos de Investigación, «Universidad de Alicante,» Universidad de Alicante, [En línea]. Available: <https://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x/espectroscopia-de-fluorescencia-de-rayos-x.html>. [Último acceso: 6 Mayo 2018].

- [19 Malvern Panalytical , «Malvern Panalytical : The analytical Company,» Diciembre 2013. [En línea].
] Available: <http://cste.sut.ac.th/2014/wp-content/uploads/2013/12/Panaytical-AXIOS-XRF1.pdf>. [Último acceso: 7 Mayo 2018].
- [20 M. Faraldos y C. Goberna, «Análisis Termogravimétrico (ATG),» de *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2012, pp. 654-655.
- [21 J. A. Pérez P., «Sedimentación,» de *Manual de tratamiento de aguas*, Medellín, Universidad Nacional de Colombia, 1981, pp. 96,100.
- [22 R. Filgueira R., Y. Pachepsky A., L. Fournier L., M. García G. y G. Sarli O., «Sedimentación de partículas con distribución de tamaño fractal,» *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, vol. X, nº 2, pp. 280-281, 2005.
- [23 J. Calvo Carbonell, «Inpra Latina,» 1 Septiembre 2014. [En línea]. Available:
] <http://www.inpratlatina.com/201409015510/articulos/pinturas-y-recubrimientos/tamano-de-particula-vs-tamano-de-particula-ii.html>. [Último acceso: 3 Mayo 2018].
- [24 L. G. Austin y F. Concha A., «Dificultad de la molienda fina,» de *Diseño y simulación de circuitos de molienda y clasificación*, Concepción, CYTED, 1994, pp. 40-41.
- [25 L. G. Austin y F. Concha A., «Variación de la fractura con el tamaño de las partículas,» de *Diseño y simulación de circuitos de molienda y clasificación* , Concepción, CYTED, 1994, pp. 85-86.
- [26 E. A. Blanco, «Capítulo 8. Molienda,» Universidad de Cantabria, Santander, 2016.
]
- [27 R. Ramírez Martínez, «Efecto de la distribución de tamaño de bolas en la molienda de Cu, CuO y el aleado mecánico de Cu-15% atómico de Al en un molino horizontal de bolas,» Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Pachuca, 2006.
- [28 Metter Toledo, «Información TA: Interpretación de curvas TGA,» Metter Toledo GmbH,
] Schwerzaenbach, 2001.
- [29 M. Baláz, «Ball milling of eggshell waste as a green and sustainable approach: A review,» *Elsevier*, p. 6, 2017.
- [30 a. Laca, A. Laca y M. Díaz, «Eggshell waste as catalyst: A review,» *Elsevier*, p. 355, 2017.
]
- [31 J. Martínez Verdú, «Práctica 1- Termogravimetría,» Master TIT-Ensayos de materiales, 2011.
]
- [32 P. Pineda Gomez, C. M. Bedoya Hincapié, S. Rivera y Andrés, «Estimación de los parámetros cinéticos y tiempo de vida de la cáscara de arroz y arcilla mediante la técnica de análisis termogravimétrico (TGA),» Universidad Nacional de Colombia, Manizales, 2010.

[33 UPME, «Soporte técnico de la resolución por la cual se determinan los precios base de liquidación de regalías de los minerales no metálicos para la liquidación de regalías II trimestre de 2015,» Ministerio de Minas y Energía, Bogotá D.C., 2015.

[34 G. F. Aguilera Gálvez, «Operación de los molinos en húmedo,» de *Capacitación de molienda en húmedo*, Medellín, 2011.