

**Uso cíclico de un material geopolimérico a base de piedra pómez para la remoción de cadmio mediante tratamiento químico en medio ácido.**

Lisi Mildred Rueda Duarte

Trabajo de Grado para Optar al Título de Química

Directora

Ángela Marcela Montaña Angarita.

Ph.D. en Química.

Codirectora

Claudia Paulina González Cuervo.

Ph.D. en Ciencias-Física

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2024

### **Dedicatoria**

*A mí madre, Bárbara, quién vivió junto a mí cada paso durante este camino, ha sido mi motivación y mi orgullo, a mis hermanas, que me apoyaron y cuidaron como si fuera su propia hija, son las mujeres de mi vida, tienen mi profundo amor y admiración, a mis sobrinos, los quiero demasiado y, a mi peludo Motas, quien me acompañó estos años y hoy ya no se encuentra junto a mí, pero por siempre en mi corazón.*

### **Agradecimientos**

A las profesoras Ángela Marcela Montaña, directora y Claudia Paulina González, codirectora, profundos agradecimientos por su acogida y por permitirme ser parte del grupo de investigación, por sus orientaciones en el desarrollo de este trabajo y por su apoyo en la divulgación de los resultados.

Al Laboratorio de Química Orgánica y Biomolecular (LQOBio) de la Universidad Industrial de Santander y al Grupo de Investigación en Materiales (GIM) de la Universidad Pontificia Bolivariana, por su aporte académico y recursos brindados.

Al Laboratorio de Rayos X de la Universidad Industrial de Santander, especialmente a su director, el Dr. José Antonio Henao Martínez, por la toma de datos y colaboración prestada en el desarrollo de los análisis de difracción de rayos X y fluorescencia de rayos X.

Al laboratorio de Microscopía Electrónica de Barrido de la Universidad Industrial de Santander y al profesional Carlos Alberto Villareal, por su contribución en la toma de las imágenes SEM y espectros EDS.

Al laboratorio de Microscopía Electrónica de Barrido de la Universidad Pontificia Bolivariana por su contribución en la toma de las imágenes SEM y espectros EDS.

Al Centro de Investigación en Catálisis (CICAT) y a la profesional Leonela Díaz, por la realización del análisis de fisisorción de algunos de los materiales obtenidos en este proyecto.

A la Facultad de Ciencias por el aporte económico brindado para la divulgación de los resultados de esta investigación en el XI Congreso Internacional de Materiales y en el 7<sup>th</sup> International Meeting for Researchers in Materials and Plasma Technology - 7th IMRMPT.

A mis compañeras de laboratorio, por su compañía y palabras de aliento y, especialmente a Giselle Barón, por todo su tiempo brindado, sus consejos y sus orientaciones que hicieron posible el desarrollo de este trabajo.

A Lucía Cristina Novoa, Profesional Química del Laboratorio Instrumental de Análisis Químico de la escuela de química de la Universidad Industrial de Santander por su paciencia y disposición.

Al laboratorio Químico de Consultas Industriales (LQCI) y especialmente a la profesora Luz Yolanda Vargas Fiallo, por la muestra de agua residual brindada para la aplicación de esta investigación.

A la Vicerrectoría de Investigación y Extensión de la Universidad Industrial de Santander por el apoyo financiero brindado a través del programa de movilidad y al profesor Juan Manuel Urbina.

A mis amigos y familiares quienes estuvieron pendientes de mi proceso y a quienes les debo su apoyo y comprensión.

Y a la Universidad Industrial de Santander y a la Tuna UIS por fomentar en mí una educación integral.

## Tabla de Contenido

Introducción .....	17
1 Objetivos.....	19
1.1 Objetivo General .....	19
1.2 Objetivos Específicos.....	19
2 Marco teórico .....	20
2.1 Geopolímeros y geopolimerización .....	20
2.1.1 Aplicaciones y propiedades de los geopolímeros .....	22
2.1.2 Geopolímeros y materiales aluminosilicatos como adsorbentes de contaminantes.....	23
2.2 Piedra pómez.....	25
2.3 Cadmio.....	25
2.3.1 El cadmio en el medio ambiente .....	25
2.3.2 Toxicidad .....	27
2.3.3 Normatividad .....	27
2.4 Reutilización de materiales adsorbentes .....	29
2.4.1 Desorción con tratamiento Químico .....	30
2.4.2 Eficiencia y capacidad de remoción del contaminante en el GPP y eficiencia de desorción del contaminante del GPP.....	31
2.4.2.1 Eficiencia de remoción. ....	32
2.4.2.2 Capacidad de remoción. ....	32
2.4.2.3 Eficiencia de desorción.....	32
3 Metodología .....	33

3.1 Adecuación de la materia prima y síntesis del geopolímero.....	33
3.2 Composición química del GPP y difractograma del GPP sintetizado. ....	34
3.2.1 Análisis por fluorescencia de rayos X (FRX) .....	35
3.3 Prueba de resistencia química del GPP.....	35
3.4 Tratamiento cíclico .....	35
3.4.1 Estudio de sorción.....	36
3.4.2 Estudio de desorción .....	37
3.4.2.1 Efecto del tiempo. ....	37
3.4.2.2 Efecto del pH. . ....	37
3.4.2.3 Efecto de la dosis de geopolímero. ....	38
3.4.3 Ajuste de los parámetros establecidos para los ciclos 2,3,4 y 5.....	38
3.4.4 Recuperación del material.....	38
3.4.5 Reutilización del material adsorbente .....	38
3.5 Prueba de adsorción y desorción con un residuo proveniente de industria .....	39
3.6 Caracterización.....	40
3.6.1 Análisis por difracción de rayos X (DRX).....	40
3.6.2 Análisis por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).....	40
3.6.3 Análisis con microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	41
3.6.4 Análisis de área superficial mediante el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) y la distribución de tamaño de poros mediante el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) .....	41
4 Análisis y discusión de resultados .....	42
4.1 Composición química y Difracción de rayos X del GPP.....	42
4.1.1 Análisis de fluorescencia de rayos X (FRX) del GPP .....	42

4.1.2 Difracción de rayos X del geopolímero sintetizado.....	42
4.2 Prueba de resistencia química al GPP.....	43
4.3 Tratamiento cíclico .....	44
4.3.1 Pruebas de sorción .....	44
4.3.1.1 Parámetros y eficiencia de remoción de cadmio. ....	45
4.3.2 Pruebas de desorción.....	45
4.3.2.1 Parámetros que influyen en la desorción del ciclo 1.....	46
4.3.2.1.1 Efecto del tiempo .....	46
4.3.2.1.2 Efecto del pH .....	47
4.3.2.1.3 Efecto de la dosis del Geopolímero .....	49
4.3.3 Parámetros de los ciclos 2, 3, 4 y 5.....	50
4.4 Eficiencia y capacidad de reutilización del geopolímero.....	51
4.5 Prueba de adsorción y desorción con un residuo proveniente de industria. ....	53
4.6 Caracterización del geopolímero antes y después del proceso de desorción.....	55
4.6.1 Análisis con difracción de rayos X (DRX) .....	55
4.6.2 Análisis con espectroscopía infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) .....	57
4.6.3 Análisis con microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de dispersión de rayos X (EDS).....	58
4.6.4 Análisis de área superficial mediante el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) y la distribución de tamaño de poros mediante el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) .....	61
5 Conclusiones .....	64
6 Recomendaciones.....	65
7 Divulgación de resultados.....	66

Referencias Bibliográficas ..... 67

Apéndices..... 77

**Lista de Tablas**

Tabla 1. <i>Características y aplicaciones de los geopolímeros según su relación Si/Al</i> .....	23
Tabla 2. <i>Composición química del GPP</i> .....	42
Tabla 3. <i>Peso de los 6 cubos de geopolímero de piedra pómez antes y después del tratamiento químico</i> .....	44
Tabla 4. <i>Parámetros para la remoción de cadmio con geopolímero de piedra pómez</i> .....	45
Tabla 5. <i>Parámetros para el proceso de adsorción y desorción sobre una muestra residual proveniente de un laboratorio de análisis de agua y suelos</i> .....	53
Tabla 6. <i>Área superficial BET, tamaño medio de poro BJH y volumen de poro BJH para GPP, GPP - Cd y GPP – DES</i> .....	63

**Lista de Figuras**

Figura 1. <i>Representación esquemática de la disposición espacial del tetraedro de silicio (a) y como se enlazan entre ellos (b) y (c).</i> .....	20
Figura 2. <i>Estructuras propuestas por Davidovits. a) estructuras Polisialato (PS), b) estructuras Polisialato siloxo (PSS) c) estructuras Polisialato disiloxo (PSDS) y d) estructuras con enlace sialato que une dos cadenas del tipo polisialato.</i> .....	21
Figura 3. <i>Ilustración del proceso de adsorción y desorción de iones metálicos en la superficie del geopolímero.</i> .....	30
Figura 4. <i>Esquema general metodológico.</i> .....	33
Figura 5. <i>Esquema general de la síntesis del geopolímero de piedra pómez (GPP).</i> .....	34
Figura 6. <i>Esquema cíclico de reutilización del GPP para remoción y desorción de cadmio.</i> .....	39
Figura 7. <i>Difractograma del geopolímero de piedra pómez sintetizado bajo condiciones preestablecidas.</i> .....	43
Figura 8. <i>Efecto del tiempo en la desorción de cadmio del geopolímero de piedra pómez.</i> .....	47
Figura 9. <i>Efecto del pH en la desorción de cadmio del geopolímero de piedra pómez.</i> .....	48
Figura 10. <i>Efecto de la dosis en la desorción de cadmio del geopolímero de piedra pómez.</i> .....	49
Figura 11. <i>Porcentajes en el ajuste de pH para a) remoción en ciclos del 2 al 5 y b) desorción en ciclos del 2 al 5.</i> .....	50
Figura 12. <i>Eficiencia y capacidad del GPP para 5 ciclos de adsorción y desorción.</i> .....	52
Figura 13. <i>Cantidad de cadmio adsorbido y desorbido ciclo 1 y adsorbido ciclo 2</i> .....	54
Figura 14. <i>Difractograma del GPP para el ciclo 1 (ADS C1 y DES C1).</i> .....	55
Figura 15. <i>Difractograma del GPP para el ciclo 5 (ADS C5 y DES C5).</i> .....	56
Figura 16. <i>Espectro FTIR de los 5 ciclos de a) adsorción del GPP y b) desorción del GPP-Cd.</i> 57	

Figura 17. <i>Micrografía y composición semicuantitativa EDS de a), ai), aii) y aiii) micrografías del GPP - Cd adsorción ciclo 1 a diferentes ampliaciones y b) micrografía del GPP – DES desorción ciclo 1.</i> .....	59
Figura 18. <i>Micrografía y composición semicuantitativa EDS de a) adsorción del GPP-Cd ciclo 5 y b) desorción del GPP-DES del ciclo 5.</i> .....	60
Figura 19. <i>Distribución del tamaño de poro de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) e isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> para GPP, GPP-Cd y GPP-DES.</i> .....	61

**Lista de Apéndices**

Apéndice A Piedra Pómez .....	77
Apéndice B Protocolo de limpieza del material para manipulación de metales pesados .....	78
Apéndice C Determinación de cantidad de cadmio sobre la matriz Geopolimérica antes y después de la desorción. ....	79
Apéndice C.1 Digestión .....	79
Apéndice C.2 Procentaje de cadmio .....	79
Apéndice D Difracción de rayos X (DRX) .....	82
Apéndice E Fluorescencia de rayos X (FRX).....	83
Apéndice F Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) .....	84
Apéndice G Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de dispersión de Rayos X (EDS).....	85
Apéndice H Área superficial mediante el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) y la distribución de tamaño de poro .....	86
Apéndice I Espectroscopía de absorción atómica (AAS).....	87
Apéndice J Diagrama de Pourbaix.....	88

## Glosario

**AA:** Absorción atómica

**ADSC1:** Adsorción ciclo 1

**ADSC2:** Adsorción ciclo 2

**ADSC3:** Adsorción ciclo 3

**ADSC4:** Adsorción ciclo 4

**ADSC5:** Adsorción ciclo 5

**BET:** Brunauer-Emmett-Teller

**DRX:** Difracción de Rayos X

**DESC1:** Desorción ciclo 1

**DESC2:** Desorción ciclo 2

**DESC3:** Desorción ciclo 3

**DESC4:** Desorción ciclo 4

**DESC5:** Desorción ciclo 5

**EDS:** Energy Dispersive Spectroscopy por sus siglas en inglés, espectroscopía de energía dispersiva.

**EPA:** Environmental Protection Agency

**FDA:** Food and Drug Administration

**FT-IR:** Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

**GPP:** Geopolímero de piedra pómez

**GPP-Cd:** Geopolímero de piedra pómez contaminado con cadmio

**GPP-DES:** Geopolímero de piedra pómez desorbido con ácido.

**OSHA:** Occupational Safety and Health Administration

**SEM:** Scanning Electron Microscope por sus siglas en inglés, microscopía electrónica de barrido

## Resumen

**Título:** Uso cíclico de un material Geopolimérico a base de piedra pómez para la remoción de cadmio mediante tratamiento químico en medio ácido.\*

**Autor:** Lisi Mildred Rueda Duarte (1)\*\*

**Palabras Clave:** Geopolímero, Piedra Pómez, Cadmio, Reutilización, Desorción

**Descripción:** El aumento del consumo y la producción industrial han generado una de las mayores problemáticas ambientales, ya que pone en riesgo la disponibilidad de agua potable para los seres vivos. Por esta razón, se han empleado diversas estrategias de remediación en donde los geopolímeros surgen como materiales adsorbentes por su alta eficiencia en la remoción de contaminantes, bajo costo y fácil síntesis; sin embargo, su reutilización no ha sido ampliamente estudiada, debido a ello, en este trabajo, se evalúa la reutilización de un material geopolimérico a base de piedra pómez capaz de remover metales pesados en aguas residuales por tratamiento químico, usando una solución de ácido clorhídrico. El geopolímero se sintetizó a partir de la activación alcalina de piedra pómez con silicato de sodio comercial, en proporciones definidas previamente por los autores. La caracterización morfológica, cristalográfica y determinación de tamaño de poro del material se realizó mediante SEM, FT-IR, DRX y BET. Inicialmente, el material fue empleado para remoción de cadmio en agua, la cantidad de metal en solución fue medida por absorción atómica (AA) para confirmar la disminución de la concentración de cadmio luego de la sorción y el material obtenido se secó en estufa a 50 °C. Posteriormente, para evaluar el proceso de desorción, se realizó el estudio de variables como tiempo de contacto entre la solución desorbente y el geopolímero, pH y cantidad de material sorbente, con agitación constante y en contacto con una solución de concentración 0,05 M de ácido clorhídrico, el cadmio en la solución se determinó por AA. Se realizaron cinco ciclos de adsorción-desorción consecutivos, obteniendo porcentajes de desorción de 88%, 90,3%, 87,5%, 90,7% y 81,7% respectivamente, lo que permite afirmar que el material geopolimérico es altamente eficiente en la remoción de metales pesados en solución acuosa aún después de varios usos.

---

\* Trabajo de Grado

\*\* Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Directora: Ángela Marcela Montaña Angarita. Ph.D. en Química. Codirectora: Claudia Paulina González Cuervo. Ph.D. en Ciencias Físicas.

### Abstract

**Title:** Cyclic use of a pumice-based geopolymer for the removal of cadmium by chemical treatment in an acid medium \*

**Author(s):** Lisi Mildred Rueda Duarte (1)\*\*

**Key Words:** Geopolymer, Pumice stone, Cadmium, Reuse, Desorption.

**Description:** The increase of consume and industrial production has generated one of the greatest environmental problems, since it creates the availability of drinking water for living beings at risk. For this reason, various remediation strategies have been used where geopolymers emerge as adsorbent materials due to their high efficiency in contaminant removal, low cost and easy synthesis; However, reuse has not been widely studied, therefore, in this work, the reuse of a geopolymeric material based on pumice stone capable of removing heavy metals in wastewater by chemical treatment, using a hydrochloric acid solution, is evaluated. The geopolymer was synthesized from the alkaline activation of pumice stone with commercial sodium silicate, in proportions previously defined by the authors. The morphological, crystallographic characterization and pore size determination of the material was carried out by SEM, FT-IR, XRD and BET. Initially, the material was subjected to sorption with a cadmium solution, the amount of metal in solution was measured by atomic absorption (AA) to confirm the decrease in the cadmium concentration after sorption and the material obtained was dried in an oven at 50 °C. Subsequently, to evaluate the desorption process, the study of variables such as contact time between the desorbent solution and the geopolymer, pH and amount of sorbent material, was carried out, with constant stirring and in contact with a solution of 0.05 M concentration of hydrochloric acid, the resulting liquid was measured by AA. Five consecutive cycles were carried out, with desorption percentages of 88%, 90.3%, 87.5%, 90.7% and 81.7% respectively, which allows us to affirm that it is suitable for the reuse of removal of heavy metals in aqueous solution.

---

\* Final Degree Project

\*\* Universidad Industrial de Santander. Faculty of Science. School of Chemistry. Advisor: Ángela Marcela Montaña Angarita. Ph. D, Chemistry. Co-advisor: Claudia Paulina González Cuervo. Ph. D, Physical Science.

## Introducción

Recientemente, la urbanización, el crecimiento de la población y los avances tecnológicos, han provocado la degradación continua del medio ambiente debido a las descargas directas o indirectas de las industrias (Taki et al., 2020), como en los países en desarrollo, donde a causa del aumento de la actividad en los campos agrícolas, y la producción de energía, una gran cantidad de metales pesados penetran en el suelo y el agua generando preocupación mundial y ocasionando la muerte de aproximadamente 1,2 millones de personas anualmente (Parra Ochoa, 2014; Maleki et al., 2019), las vías de entrada de estos contaminantes al organismo de los seres vivos se dan principalmente mediante la inhalación e ingestión directa de agua, contacto dérmico y consumo de alimentos provenientes de suelos contaminados y pueden ser arrastrados a las aguas superficiales por diferentes medios y procesos, como precipitación, deposición atmosférica, migración, adsorción, vertidos puntuales, entre otros (Parra Ochoa, 2014; Torregroza-Espinosa et al., 2018 y Kumar et al., 2016). Por lo anterior, el tratamiento y eliminación de los metales pesados, se ha convertido en una problemática importante ya que no son biodegradables y la exposición crónica en el cuerpo puede ocasionar a largo plazo problemas carcinogénicos, mutagénicos y teratogénicos (Yavuz et al., 2008; Han et al., 2010; Escolar González, 2018),

Las investigaciones para tratar esta problemática de contaminación, sugieren varias tecnologías, donde el proceso de adsorción se considera una de las aplicaciones más atractivas por su bajo costo y estrategias operativas relativamente simples a través del uso de materiales de base mineral (Barbosa et al., 2000 y Maleki et al., 2019), tales como, carbón, ceniza volante y minerales arcillosos, los cuales, se consideran alternativas viables para el tratamiento de aguas residuales

mediante la síntesis de materiales. Es así como los geopolímeros surgen como alternativa prometedora ya que se consideran un sustituto adecuado como adsorbente en soluciones acuosas (Taki et al., 2020 y Salehi & Najafi Kani, 2018) y exhiben ventajas técnicas, dentro de las que se destacan: la resistencia mecánica, excelente estabilidad frente a medios agresivos, como fuego, ácidos y bases, procesos de síntesis relativamente sencillos, entre otras (Rodríguez et al., 2009).

Los geopolímeros se conocen por su capacidad de adsorción de residuos químicos tóxicos, de manera que los contaminantes pueden ser encapsulados en la red tridimensional (Soares et al., 2008; Yadollahi et al., 2015); dentro de los precursores, se destaca la piedra pómez, la cual es una piedra volcánica que tiene bajo peso, estructura muy porosa ~85%, baja densidad, facilidad para ser procesada y se encuentra en muchas regiones del mundo (Derakhshan et al., 2013). El geopolímero de este material ha mostrado un aumento significativo en procesos de adsorción de cadmio con respecto a su precursor, donde los porcentajes superaron valores del 85% (Yavuz et al., 2008 y Grillo Garavito et al., 2019).

Sin embargo, aunque se ha logrado mediante el uso de matrices geopoliméricas la remoción de metales con altos valores de eficiencia, surge un nuevo reto que implica la posibilidad de utilizarlos durante varios ciclos de remoción; entre las diversas maneras de recuperar el material sorbente, el tratamiento químico ha permitido la regeneración de algunos minerales naturales para poder usarlos de manera cíclica mediante desorción con soluciones ácidas, donde, luego de varios ciclos la eficiencia de remoción del contaminante disminuye en un bajo porcentaje (Salehi & Najafi Kani, 2018). En este trabajo, se espera lograr la recuperación del material mediante el método de desorción por tratamiento químico, involucrando el uso de una solución acuosa ácida, evaluando diferentes parámetros que influyen durante este proceso.

## **1. Objetivos**

### **1.1 Objetivo General**

Evaluar los parámetros en los procesos de desorción de contaminantes en un geopolímero a base de piedra pómez para su uso cíclico.

### **1.2 Objetivos Específicos**

- Realizar pruebas cíclicas de adsorción y desorción de contaminantes en el sorbente geopolimérico.
- Determinar la eficiencia y capacidad de reutilización del geopolímero después del proceso de desorción del respectivo contaminante.
- Caracterizar estructural, química y morfológicamente el geopolímero después del proceso de sorción y desorción.

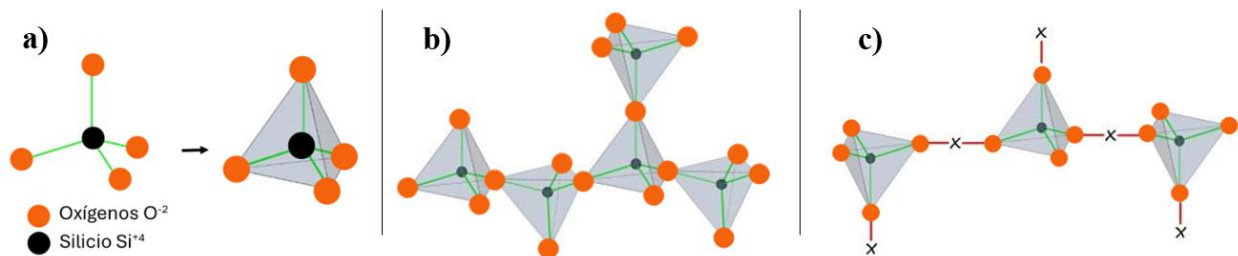
## 2. Marco teórico

### 2.1. Geopolímeros y geopolimerización

El término Geopolímero fue usado inicialmente por Joseph Davidovits en 1991, para describir materiales sintéticos de aluminosilicato polimérico, amorfo de rayos X (Mackenzie & Welter, 2014). El componente principal de la materia prima de los geopolímeros son los silicatos, cuya unidad estructural es el tetraedro de sílice ( $\text{SiO}_4$ )<sup>4-</sup> el cual puede quedar independiente como se observa en la figura 1, en a), enlazarse formando cadenas, ya que cada uno de estos oxígenos situados en los vértices pueden compartir oxígenos entre tetraedros adyacentes según se observa en b) o enlazar los oxígenos mediante cationes para compensar la carga negativa c). (Ibáñez Asensio et al., 2011).

#### Figura 1

*Representación esquemática de la disposición espacial del tetraedro de silicio (a) y como se enlazan entre ellos (b) y (c)*



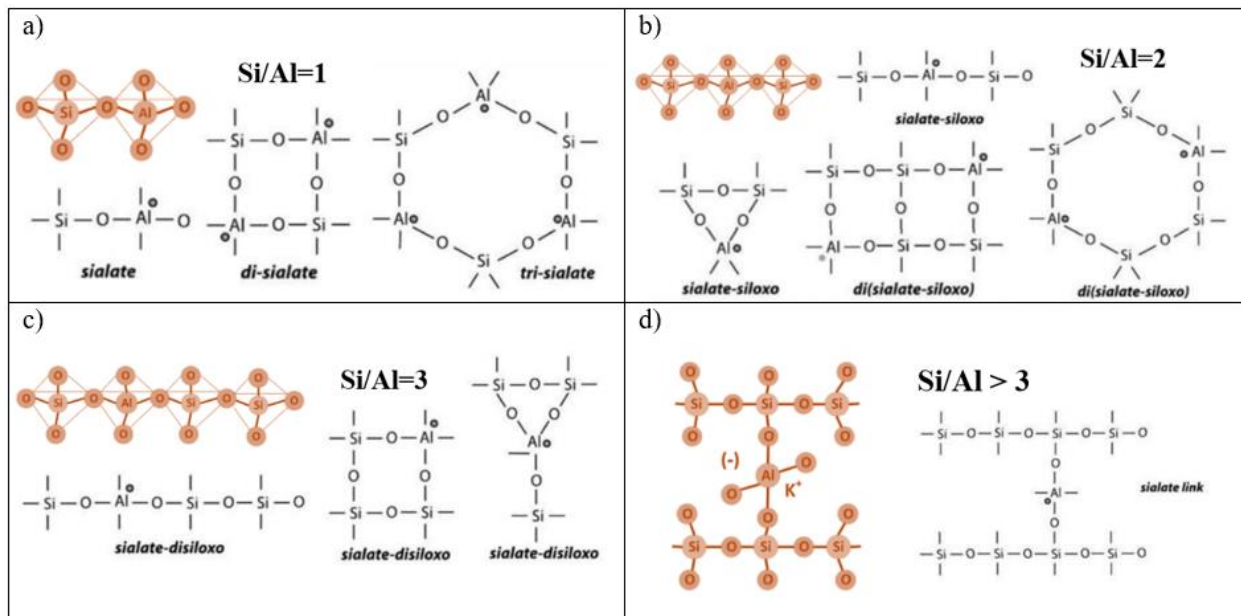
*Nota. Adaptado de: Ibáñez Asensio et al., 2011.*

Estas unidades tetraédricas a su vez se unen a unidades de alúmina formando sialatos, que es la abreviación de sílico oxo aluminato (Davidovits, 1991; Yadollahi et al., 2015), fue así como Davidovits acuñó el término polisialatos a la condensación de varias unidades de aluminosilicatos proponiendo tres unidades fundamentales de oligómero de polisialato, los

cuales tienen la fórmula empírica  $M_X(-(\text{SiO}_2)_Z-\text{AlO}_2)_X \cdot w\text{H}_2\text{O}$ . Donde M es un catión alcalino, Z vale comúnmente 1, 2, 3 o  $>3$  y X es el grado de polimerización, lo cual significa que si z es igual a 1 la red será del tipo polisialato ( - Si - O - Al - O - ) (PS), si es 2 será polisialatosiloxo ( - Si - O - Al - O - Si - O - ) (PSS), si es 3 será polisialátodisiloxo ( - Si - O - Al - O - Si - O - Si - O - ) (PSDS) y si es mayor a 3, será un enlace sialato que une dos cadenas del tipo polisialato, polisiloxonato o polisilanol cuando, como se muestra en la figura 2 (Palomo et al., 2004).

**Figura 2**

*Estructuras propuestas por Davidovits. a) estructuras Polisialato (PS), b) estructuras Polisialato siloxo (PSS) c) estructuras Polisialato disiloxo (PSDS) y d) estructuras con enlace sialato que une dos cadenas del tipo polisialato*



*Nota. Tomado de Davidovits, 2008.*

Teniendo en cuenta lo mencionado anteriormente, se establece que la síntesis del geopolímero se da por la reacción entre la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y sílice ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ), presentes en la constitución química de los materiales de origen, en presencia de una solución acuosa de silicato

o hidróxido alcalino concentrado, es decir, a valores altos de pH, que a su vez, actúa como catalizador de la reacción de condensación, para generar un material sintético llamado geopolímero (Maleki et al., 2019; Rodríguez et al., 2009), el mecanismo general propuesto para la activación alcalina divide el proceso en tres pasos: (i) destrucción/disolución (ii) coagulación (iii) reorganización – condensación y (iv) policondensación – cristalización; pasos que se van dando todo en simultaneo (Duxson et al., 2007; González et al., 2014). Es importante tener presente que iones positivos como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$  y  $\text{Ca}^{+2}$ , deben estar en las cavidades de la red para balancear la carga negativa del aluminio (Davidovits, 1991; Barbosa et al., 2000; Rodríguez et al., 2009 y Guzmán-Carrillo et al., 2020).

### ***2.1.1. Aplicaciones y propiedades de los geopolímeros***

En varios pasos del proceso de geopolimerización, comenzando con la fuente de aluminosilicato, hay muchas variables que pueden conducir a la obtención de diferentes microestructuras y, por tanto, a cambios en propiedades térmicas, físicas, químicas y mecánicas (Grant Norton & Provis, 2020 y Lahoti et al., 2019). Entre las ventajas para la producción de estos materiales se encuentra la variedad de posible materia prima con ventajas en términos de accesibilidad y costo (Mackenzie & Welter, 2014). Así mismo, los geopolímeros en el campo de los materiales de construcción se han considerado importantes ya que mitigan problemas medioambientales asociados a la emisión de cerca del 5% del  $\text{CO}_2$  a nivel mundial y su bajo consumo energético (Rodríguez et al., 2009; Díaz Fernández, 2016). Otras características por destacar son su durabilidad frente a medios químicos agresivos como ácidos, sales y sulfatos, elevada integridad estructural, baja permeabilidad, conductividad térmica, su síntesis no requiere equipos de elevados costos y se lleva a cabo a temperaturas no superiores a los 100 °C, además, entre sus más destacables recientemente, el encapsulamiento de contaminantes (Magdaleno

López, 2015 y Pérez García, 2020). La relación Si/Al, es un factor muy importante al momento de determinar la aplicación que tendrán los geopolímeros, en la tabla 1 se observan las características y aplicaciones que ofrecen mediante el cambio de la relación de sus precursores.

**Tabla 1**

*Características y aplicaciones de los geopolímeros según su relación Si/Al.*

<b>Clasificación</b>	<b>Características y aplicaciones</b>
<b><i>Polisialato (PS)</i></b> <b>Si/Al = 1</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aislante térmico.</li> <li>• Resistencia al fuego.</li> </ul>
<b><i>Polisialato siloxo (PSS)</i></b> <b>Si/Al = 2</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bajas emisiones de CO<sub>2</sub> en fabricación de cementos y concretos de alto rendimiento.</li> <li>• Encapsulación de contaminantes tóxicos y radiactivos.</li> <li>• Resistencia al fuego.</li> <li>• Refractario para fundición de aluminio.</li> </ul>
<b><i>Polisialato disiloxo (PSDS)</i></b> <b>Si/Al = 3</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Resistencia al calentamiento desde 200 °C hasta 1000 °C.</li> <li>• Equipos de fundición.</li> </ul>
<b><i>Enlace sialato</i></b> <b>Si/Al &gt; 3</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Resistencia al fuego.</li> <li>• Compuestos resistentes a temperaturas entre 600 – 1000 °C.</li> </ul>

*Nota.* Tomado de: Wong et al., 2020; Davidovits & Davidovics, 1991

Como se observa en la tabla 1, la relación Si/Al = 2 provee geopolímeros con la llamativa cualidad para ser utilizado en la remoción de contaminantes, lo que lo hace un material de notable interés en la actualidad (Duxson et al., 2007).

### ***2.1.2. Geopolímeros y materiales aluminosilicatos como adsorbentes de contaminantes***

Entre las tecnologías modernas para remover metales pesados del agua, el método de adsorción se presenta como la alternativa con mayores ventajas respecto a costo beneficio para diferentes contaminantes (Panda et al., 2020), es por esto, que los geopolímeros por su capacidad

como adsorbente se han convertido en una alternativa prometedora para solventar algunos problemas medioambientales debido a la urgencia de la reutilización de subproductos y residuos (Guzmán-Carrillo et al., 2020; Zhang et al., 2020).

El mecanismo por el cual se hace el proceso de sorción no está del todo esclarecido, pero se asumen diversas posibilidades, como la encapsulación dentro de la red geopolimérica; iones metálicos unidos a la matriz mediante un balance de carga o precipitados que contienen estos metales encapsulados físicamente, también se asume que el catión metálico se inmoviliza por la combinación de procesos de fisisorción y químisorción en la matriz geopolimérica (Guzmán-Carrillo et al., 2020; Panda et al., 2020; Zhang et al., 2020)

Diversos estudios han evidenciado buenos resultados de estos materiales para la remoción de contaminantes como son, geopolímeros a base de ceniza volante para estabilizar metales pesados tóxicos, como  $\text{Ni}^{+2}$  y  $\text{Cd}^{+2}$  (Guzmán-Carrillo et al., 2020); geopolímeros a base de dolomita, que alcanza porcentajes de remoción de hasta 98% para  $\text{Cd}^{+2}$  y  $\text{Cr}^{+3}$  (Panda et al., 2020), la bentonita también ha sido empleada para sintetizar un material geopolimérico magnético capaz de remover metales pesados como  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$  y  $\text{Hg}^{+2}$  provenientes de desechos industriales, alcanzando porcentajes de remoción de 99%, 99%, 92%, 96% y 92% respectivamente (Maleki et al., 2019); geopolímeros basados en metacaolín, exhiben excelente capacidad de adsorción de iones como  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$  y  $\text{Cr}^{+3}$  obteniendo valores aproximados al 90% de remoción debido a su alta porosidad y gran área superficial; otros materiales como los geopolímeros sintetizados a partir de toba volcánica obtuvieron eficiencias de remoción de  $\text{Zn}^{+2}$  de hasta 97 % con respecto al precursor natural el cual alcanzó valores de 78% (Rasaki et al., 2019). Los materiales de recientes estudios como la piedra pómez, han mostrado porcentajes de

adsorción de metales pesados como  $\text{Cd}^{+2}$  y  $\text{Cr}^{+3}$  con valores de 95% y 72% respectivamente, haciendo de este un adsorbente favorable para los metales pesados (Grillo Garavito et al., 2019).

## **2.2. Piedra pómez**

La piedra pómez se define como una roca magmática, esponjosa, con numerosas cavidades, muy ligera, pudiendo flotar en agua, es decir, es un material piroclástico muy vesiculado (Yavuz et al., 2008; Álvarez Galván, 2000), en forma agregada se ha podido establecer como material adsorbente de bajo costo para remover metales pesados del agua ya que la estructura posee canales que permiten el paso del agua y de los iones a través de ella (Yavuz et al., 2008). Así mismo exhibe excelentes propiedades como resistencia química y aislante térmico (Sahin et al., 2016).

## **2.3. Cadmio**

El cadmio fue descubierto en 1817 por dos químicos alemanes Friedrich Strohmeyer y Karl Samuel Leberecht Hermann que lo describieron después de analizar las impurezas del carbonato de zinc. Es un metal altamente perjudicial tanto para las plantas como para los animales ya que no cumple ningún papel o función biológica en el organismo, por esto, se considera uno de los más tóxicos (Escolar González, 2018; Vega & Cabrera Maldonado, 2022). En Colombia, los estudios sobre los efectos y concentraciones de metales pesados como plomo, mercurio, cadmio y arsénico son pocos y conforme aumentan los proyectos mineros la probabilidad de intoxicación en la población es mayor (Escolar González, 2018).

### ***2.3.1. El cadmio en el medio ambiente***

El cadmio es un elemento que se encuentra en baja proporción en la forma natural en la corteza terrestre. En las áreas rurales, se pueden estimar niveles de cadmio entre los 0,1 y 5  $\text{ng/m}^3$ , mientras que en áreas urbanas los niveles oscilan entre los 2 y 15  $\text{ng/m}^3$  y en áreas

industriales entre 15 y 150 ng/m<sup>3</sup> valores estimados para el año 2000 (Escolar González, 2018). Este metal, por lo general, no se encuentra en la naturaleza en estado libre, sino que se asocia por afinidad química a otros metales como el zinc, el plomo o el cobre o también, se encuentra presente como óxido de cadmio (CdO), cloruro de cadmio (CdCl<sub>2</sub>), sulfato o sulfuro de cadmio (CdS), siendo este el único mineral del cadmio y el carbonato de cadmio u otavita (CdCO<sub>3</sub>). Este metal se disuelve más fácilmente en agua en la forma sulfatos y cloruros, también está presente en forma de óxidos complejos, carbonatos en el zinc y el plomo (Vega & Cabrera Maldonado, 2022; Escolar González, 2018). El cadmio no desaparece del medio ambiente, por ende, es muy importante conocer en qué forma se encuentra para determinar el riesgo potencial de efectos adversos en la salud.

El contenido de Cd en suelos está sujeto a la combinación de procesos naturales y antropogénicos, siendo este último el principal responsable de las altas concentraciones en algunos sectores de la naturaleza, la mayor influencia se encuentra entre las principales industrias, donde se utilizan pigmentos a base de cadmio para crear tintes, pinturas, esmaltes, productoras de plásticos, textiles, vidrio, caucho, lacas y cerámica de color amarillo brillante, naranja, rojo y marrón, en la manufactura de aleaciones con cobre, aluminio y plata; en la producción de pilas de cadmio-níquel; así como en la fotografía, litografía y procesos de grabado, entre otros (Ramírez, 2002), además de lo anterior, se suman las emisiones atmosféricas que se originan por las minas metalúrgicas, ya que este metal pesado se extrae como subproducto del Pb, Zn, Cu entre otros metales (Charrupi Riascos & Martínez Novoa, 2017). Otra manera de introducir el cadmio de forma antropogénica es el uso de agroquímicos en la agricultura, ya que los metales pesados permanecen en una proporción superior al promedio de la corteza, en los fertilizantes industriales y posteriormente son aplicados al suelo junto con el fósforo (Charrupi

Riascos & Martínez Novoa, 2017). Así mismo, ingresa mediante el contacto con aguas residuales, el uso de aguas de riego que contengan este elemento o por la deposición sobre la superficie de partículas húmedas y secas que son arrastradas por el aire provenientes de procesos industriales (Acosta de Armas & Montilla Peña, 2011). Cerca del año 2000 se calculaba que anualmente se liberaban entre 4000 y 13000 toneladas de cadmio al medio ambiente como consecuencia de actividades humanas como la minería y el consumo de combustibles fósiles. (ATSDR, 1999). En Colombia, durante el año 2013, se realizaron 169 muestreos de cadmio, identificando las mayores concentraciones en río Negro, río Bogotá y río Cararé (Reyes et al., 2016).

### **2.3.2. Toxicidad**

El cadmio es uno de los mayores agentes tóxicos asociado a contaminación ambiental e industrial, cuenta con características muy peligrosas como la bioacumulación; ya que puede pasar del suelo a las plantas y, por ende, a los mamíferos, además, permanece y recorre grandes distancias en los cursos de agua, lo que facilita el ser consumido por la población humana principalmente en el consumo de vegetales y productos animales (Charrupi Riascos & Martínez Novoa, 2017). Los afectados por este contaminante suelen presentar alteraciones a nivel enzimático, renal, respiratorio, digestivo, óseo y reproductor, con el agravante de tener una vida media muy prolongada al permanecer entre 10 a 30 años en el cuerpo (Ramírez, 2002). A nivel molecular el cadmio es un conocido bloqueador del calcio en la membrana plasmática. En general, se sabe que desplaza al calcio y al cinc en determinadas proteínas además de causar estrés oxidativo lo que causa daño en el ADN (Charrupi Riascos & Martínez Novoa, 2017).

### **2.3.3. Normatividad**

Varios países tienen establecidos los valores de cadmio admisibles en los alimentos como: verduras, cereales y diferentes tipos de semillas; en estados unidos, el límite establecido es de 0,05 – 0,12 mg/Kg; en la región administrativa especial de Hong Kong entre 0,1 mg/Kg y 0,2 mg/Kg exceptuando carne de mar que presenta hasta 2 mg/Kg; y, en Australia y Nueva Zelanda el nivel máximo es de 0,5 mg/Kg (Jiménez Tobón, 2015). La EPA, ha establecido que la exposición de por vida a concentraciones de cadmio de hasta  $5 \times 10^{-3}$  mg/L para el consumo de agua, no debería causar efectos adversos a largo plazo; la FDA, ha determinado que los niveles de cadmio en productos de consumo no deben exceder  $5,78 \times 10^{-4}$  mg/Kg y la OSHA ha establecido un límite de exposición de cadmio en aire de  $5,8 \times 10^{-7}$  mg/Kg (Agencia para sustancias tóxicas y el registro de enfermedades (ATSDR), 2008).

En Colombia, hasta el año 2007 estuvo vigente el Decreto 475 en el cual se determinaba que los valores permisibles de cadmio presente en el agua potable eran entre 0,003 mg/L hasta 0,005 mg/L (Ministerio de Salud y Protección Social, Decreto 475, 1998). Ese mismo año, la resolución 2115, indicó que 0,003 mg/L de cadmio era el valor máximo aceptable del agua para el consumo humano (Ministerio de Ambiente Vivienda y Desarrollo Territorial & Ministerio de Protección Social, Resolución 2115, 2007), años más tarde, en el 2013, mediante la resolución 4506 se establecieron los niveles máximos de cadmio en alimentos de consumo humano, para el caso de carne de bovinos, ovinos, cerdos y aves de corral los valores van desde 0,05 mg/Kg; hasta 0,5 mg/Kg, para cereales, germen y trigo los valores van desde 0,1 mg/Kg hasta 0,2 mg/Kg, en caso de hortalizas, frutas y verduras 0,05 mg/Kg hasta 0,2 mg/Kg y en agua potable desde 0,001 mg/Kg hasta 0,005 mg/Kg (Ministerio de Salud y Protección Social, Resolución 4506, 2013). Finalmente, la resolución 0883 de 2018 siendo la más actualizada estableció los parámetros y valores límites en los vertimientos a cuerpos de aguas; para una variedad de

metales pesados como arsénico, cobre, cromo, níquel, plomo, entre otros, exceptuando el cadmio (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, Resolución 0883, 2018), es importante conocer los valores permisibles de cadmio tanto en suelo como en agua, ya que se ha determinado que un 10% aproximadamente de los metales provenientes del recurso suelo y agua son absorbidos por las plantas y los animales que posteriormente serán de consumo humano, de esta forma, a través de la información brindada en las resoluciones se puede aproximar que las cantidades en suelo deben permanecer inferiores a 5 mg/Kg y para el caso del agua deben ser menores a 0,05 mg/L, por ello, para darle seguimiento a esta problemática es importante reportar estudios en diversos sectores de Colombia como el departamento de Antioquia con valores de cadmio en suelo entre 1,22 mg/Kg y 2,03 mg/Kg (Gil et al., 2022), o en Villavicencio-Meta donde se registraron concentraciones de cadmio menores a 1 mg/Kg en suelos de cultivo y pastizales lo que significa que contienen un valor aceptable de metal (Silva Orozco, 2019).

#### **2.4. Reutilización de materiales adsorbentes**

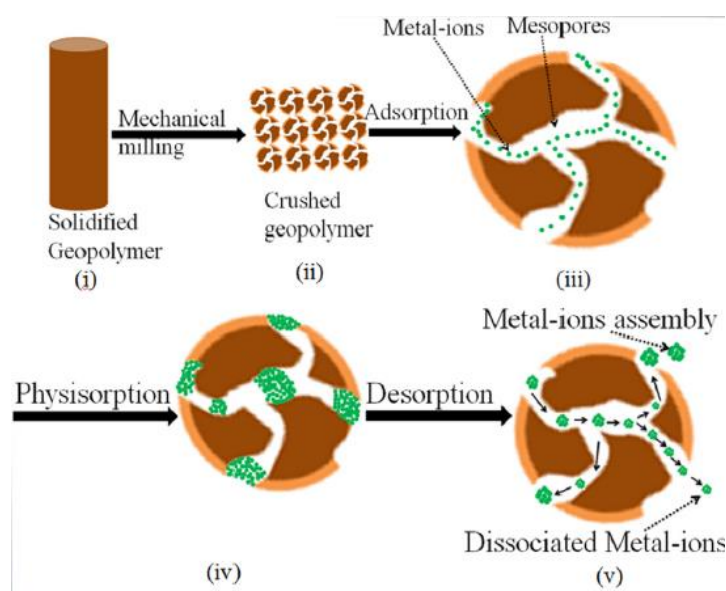
Así como para la remoción de contaminantes es importante la porosidad del material adsorbente, las superficies mesoporosas también son esenciales para los procesos de regeneración y reutilización de estos materiales; en la figura 3 se puede observar cómo los iones metálicos ingresan a través de los mesoporos del adsorbente y como estos influyen directamente en la desorción del metal.

El proceso de adsorción se puede dar por quimisorción o fisorción, dependiendo de la interacción con el contaminante y si hay formación de enlaces; el proceso de fisorción es favorable ya que presenta mejor habilidad de regeneración del material geopolimérico debido a las interacciones débiles de Van der Waal, estudios recientes reportan que se puede reutilizar un adsorbente hasta por 10 ciclos de adsorción-desorción consecutivas con pérdida de su capacidad

de remoción de  $\leq 1 - 10\%$ ; siendo algunas de las opciones para remediar el adsorbente mediante un lavado con agua, tratamiento químico, lavado con vapor o tratamiento térmico. (Rasaki et al., 2019).

### Figura 3

*Ilustración del proceso de adsorción y desorción de iones metálicos en la superficie del geopolímero*



*Nota.* (i) GP sólido (ii) GP triturado a un determinado tamaño de partícula (iii) metales iónicos a través de los mesoporos del GP (iv) acumulación de iones metálicos dentro de los poros y (v) desorción de los metales de la superficie del GP mediante lavado. Tomado de: Rasaki et al., 2019.

#### 2.4.1. Desorción con tratamiento Químico

Recientemente se ha dado importancia a la recuperación del material a través de tratamiento químico, ya que se considera una buena alternativa de regeneración. Algunos de los agentes regeneradores pueden ser agentes ácidos, alcalinos y quelantes (Lata et al., 2014). Dada la alta eficiencia de adsorción de contaminantes debido al pH, generalmente básico, estos materiales geopoliméricos pueden ser recuperados sumergiendo el material en una solución

ligeramente ácida, los porcentajes de remoción del metal o contaminante pueden superar el 50% debido principalmente al tamaño del ion contaminante (Kazak et al., 2017; Ukrainczyk & Vogt, 2020); en un estudio se evidencia que para la regeneración de un material adsorbente a base de carbón activado con cascara de coco, se utilizó una solución con  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $0,5 \text{ M HNO}_3$  lo que permitió utilizar el material durante varios ciclos para remover arsénico, obteniendo porcentajes de recuperación del adsorbente de 94% hasta reducir a 83% después de 3 ciclos, a su vez, se han utilizado adsorbentes del tipo zeolita, para remover arsénico donde como agente regenerante se usó una solución de  $\text{NaOH}$ , recuperando hasta el 91% del contaminante, otros materiales como sólidos inorgánicos se han regenerado con una solución  $0,1 \text{ M HNO}_3$ , obteniendo porcentajes de recuperación de hasta 80% después de 3 ciclos para el caso del cadmio; en general, para los metales como cadmio, plomo, zinc y cobre se recomienda la regeneración mediante el uso de una solución ácida, donde se pueden conseguir porcentajes de desorción superiores al 80%, algunos de estos ácidos son: ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$ ) con concentraciones que van desde  $0,05 \text{ M}$  hasta  $0,3 \text{ M}$ , ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) con concentraciones a partir de  $0,25 \text{ M}$ ; se reporta también el uso de agentes quelantes como EDTA para desorción de cobre, plomo y zinc entre  $\text{pH } 2$  y  $\text{pH } 5$ , obteniendo hasta 92% de desorción (Lata et al., 2014). Teniendo en cuenta lo mencionado, en este trabajo de investigación se propone el uso de un material geopolimérico a base de piedra pómez para usarlo de manera cíclica en proceso de adsorción desorción de metales pesados como el  $\text{Cd}^{+2}$ , antes de proceder con la metodología es importante mencionar las ecuaciones mediante las cuales se van a determinar los valores de adsorción y desorción del contaminante.

#### ***2.4.2. Eficiencia y capacidad de remoción del contaminante en el GPP y eficiencia de desorción del contaminante del GPP***

**2.4.2.1. Eficiencia de remoción.** La eficiencia de remoción en un tratamiento de agua expresa en porcentaje la diferencia entre la masa o concentración inicial de la solución y la masa o concentración en la solución después de finalizar la remoción. El porcentaje de remoción para cada ciclo de adsorción se calculó de manera indirecta empleando la ecuación 1.

$$\% \text{ eficiencia de remoción} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

Donde  $C_0$  es la concentración inicial de cadmio presente en la solución de sulfato de cadmio (mg/L) y  $C_e$  es la concentración de cadmio en la solución después del proceso de sorción (mg/L). De esta manera, se determina indirectamente la cantidad de cadmio presente en el material (Chatterjee & Abraham, 2019; Panda et al., 2020).

**2.4.2.2. Capacidad de remoción.** La capacidad se refiere a la cantidad de masa que un sistema en solución puede remover y que depende del volumen de solución y de la cantidad de masa empleada. Mediante la ecuación 2 se puede medir la cantidad de iones metálicos adsorbidos por el GPP.

$$(q) = [C_0 - C_e] \frac{V}{m} \quad (2)$$

Donde,  $q$  es la capacidad de adsorción en el tiempo (mg/g),  $C_0$  concentración inicial de metal en solución (mg/L),  $C_e$  concentración en el líquido después de la adsorción en equilibrio del ion metálico (mg/L),  $m$ , la masa del adsorbente (g) y  $V$  volumen de la solución (L) (Yavuz et al., 2008; Salehi & Najafi Kani, 2018).

**2.4.2.3. Eficiencia de desorción.** La eficiencia de desorción relaciona la masa o concentración inicial de la solución y la masa o concentración en la solución después de finalizar la desorción. El porcentaje de desorción para cada ciclo se calculó empleando la ecuación 3.

$$\% E = \frac{[C_e]}{C_o} \times 100 \quad (3)$$

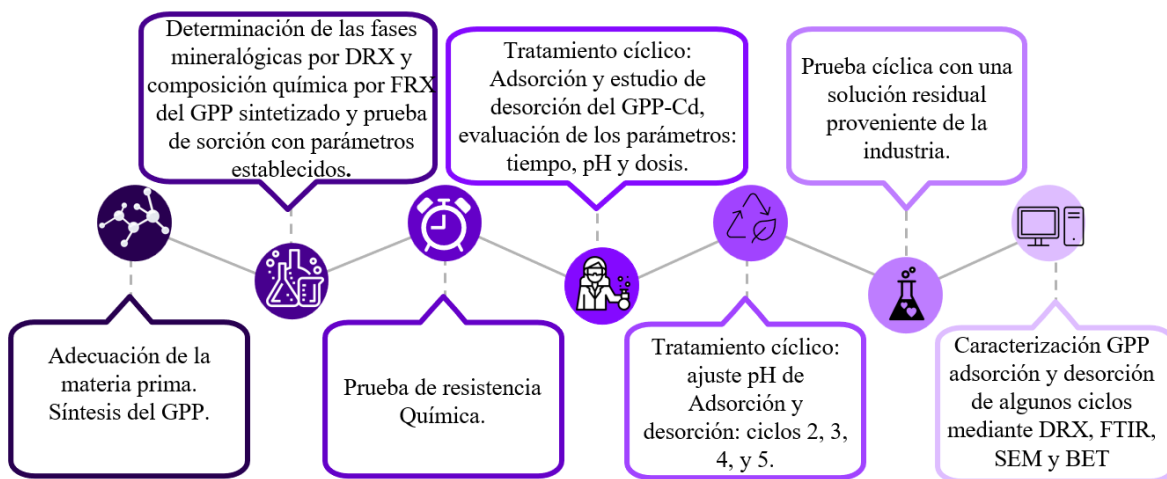
Donde  $C_o$  es la concentración inicial de cadmio presente en el GPP-Cd (mg/L) y  $C_e$  es la concentración de cadmio en la solución ácida después del proceso de desorción (mg/L) (Chatterjee & Abraham, 2019).

### 3. Metodología

En la figura 4, se presenta el esquema general de la metodología llevada a cabo en este proyecto de investigación, la cual consta de 6 etapas que se describen a continuación.

**Figura 4**

*Esquema general metodológico*



#### 3.1. Adecuación de la materia prima y síntesis del geopolímero

La síntesis del material adsorbente se realizó con base en las condiciones establecidas anteriormente por el grupo de investigación, en el cual, un adsorbente geopolimérico fue utilizado para remover metales pesados. El precursor del geopolímero (GPP) fue piedra pómez (PP) proveniente de la empresa Geopómez ubicada en el municipio de Sabaneta-Antioquia,

Colombia; la cual, actuó como fuente de aluminosilicatos para la síntesis. La PP obtenida, se trituró en un molino de bolas hasta obtener un tamaño de partícula homogéneo de  $\sim 125 \mu\text{m}$ . La síntesis del material se llevó a cabo mediante una mezcla sólida de una relación 1:1 de PP y arena, también, se agregó alúmina (marca Merck identificado con número CAS 1344-28-1), dicha mezcla fue activada con una solución alcalina de silicato de sodio de grado comercial a una temperatura de  $80 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 31 horas, posteriormente, se desmoldó y se molturó a un tamaño de partícula de  $\sim 125 \mu\text{m}$ ; en el esquema representado en la figura 5 se ilustra el proceso.

### Figura 5

*Esquema general de la síntesis del geopolímero de piedra pómez (GPP)*



*Nota.* Adaptado de: Grillo Garavito et al., 2019.

### 3.2. Composición química del GPP y difractograma del GPP sintetizado.

Una vez sintetizado el GPP, se realizó el análisis de composición química mediante FRX y se determinaron las fases cristalográficas de la estructura del GPP mediante DRX, cuyo perfil permitió determinar que el geopolímero era el esperado con respecto al reportado previamente (Grillo Garavito et al., 2019). Adicionalmente, mediante las pruebas de sorción se confirmará si

coinciden según la literatura en los altos porcentajes de remoción de cadmio de una solución de concentración conocida.

### **3.2.1. *Análisis por fluorescencia de rayos X (FRX)***

Con el fin de conocer la composición química, se realizó el análisis elemental cuantitativo. Para ello se utilizó un espectrómetro secuencial de Fluorescencia de Rayos X, marca BRUKER y modelo S8 TIGER, ubicado en el Parque Tecnológico de Guatiguará de la Universidad Industrial de Santander. Para el análisis, la muestra fue previamente tamizada y molturada hasta obtener un polvo fino de tamaño de grano inferior a 37  $\mu\text{m}$ .

### **3.3. Prueba de resistencia química del GPP.**

Antes de determinar las variables adecuadas para el proceso de desorción, se llevó a cabo un ensayo preliminar de resistencia química teniendo en cuenta algunos parámetros establecidos en la norma 489 (Métodos de ensayo para la resistencia química de morteros, grouts, revestimientos monolíticos y concretos poliméricos), ya que algunas investigaciones reportan que extremas soluciones ácidas pueden ocasionar daños en la matriz geopolimérica y disminuir su efectividad de remoción. Para determinar la resistencia química del material se sintetizaron cubos de GPP de 2,5  $\text{cm}^3$  los cuales, se pesaron para conocer la masa antes de sumergirlos en 150 mL de HCl al 20% durante un tiempo de 60 minutos, finalizado el tiempo, se secaron las muestras con una toalla de papel y se dejaron secar al aire durante 7 días, finalmente se colocaron en un desecador y se pesaron a 21, 27, 33, 37 y 66 días posteriores a la exposición (Instituto Colombiano de Normas Técnicas (ICONTEC), 1971).

### **3.4. Tratamiento cíclico**

Al ser un material para reúso, es importante que cada ciclo cuente con un debido proceso de adsorción y desorción, por ello, el proceso de sorción se realizó con una solución de sulfato de

cadmio ( $\text{CdSO}_4$ ) 2mg/L, con tiempo de contacto sorbente/sorbato, pH, y dosis de geopolímero reportados previamente (Grillo Garavito et al., 2019). Una vez obtenido el geopolímero contaminado con cadmio (GPP-Cd) con el porcentaje de remoción reportado, es decir, superior al 95% se procedió con la determinación de los parámetros adecuados de desorción; para ello, se tuvieron en cuenta tres variables, tiempo; pH, y dosis de material, para esto, el GPP-Cd fue puesto en contacto con agitación constante, en una solución de ácido clorhídrico (HCl 0,05M). Una vez finalizado el primer ciclo, para los posteriores 2do, 3ro, 4to y 5to ciclo se realizó un ajuste del pH, tanto para la adsorción como para la desorción, debido a que se observó una variación significativa en los porcentajes de adsorción y desorción con respecto a los porcentajes obtenidos durante el primer ciclo.

#### **3.4.1. Estudio de sorción**

Para el primer ciclo, la sorción se realizó por triplicado según las variables establecidas, las cuales correspondieron a 0,2 gramos de geopolímero durante un tiempo de 3 horas a pH 5, en 25 mL de solución de sulfato de cadmio de 2 mg/L con agitación constante de 200 rpm; transcurrido el tiempo, la muestra se centrifugó, se filtró, se midió la concentración de cadmio y se verificó con los porcentajes de remoción ya reportados.

La concentración de metal adsorbido en el material y la capacidad de remoción se determinaron indirectamente en el líquido del filtrado con la ecuación 1 (ver sección 2.4.2.1) y ecuación 2 (ver sección 2.4.2.2) mediante el uso de absorción atómica (AA) en un equipo Thermo Electron S4 SOLAAR con una lámpara de Cd a una longitud de onda de 228,8 nm, ubicado en el Laboratorio Instrumental de Análisis Químico de la Escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander.

Para la adsorción del 2do, 3er, 4to y 5to ciclo se realizó un preliminar de pH, en valores 6, 7 y 8, Transcurridas las adsorciones, el geopolímero contaminado (GPP-Cd), se secó en una estufa durante 24 horas a 50 °C y posteriormente se recolectó el material para ser utilizado en el proceso de desorción.

### **3.4.2. Estudio de desorción**

Una vez obtenido el GPP-Cd seco, se procedió a evaluar los parámetros de desorción: tiempo, pH y dosis de GPP-Cd. Ciertas condiciones como la agitación a 200 rpm y el volumen de 25 mL de solución desorbente (HCl 0,05M), se mantuvieron constantes durante todo el estudio. Transcurrida la desorción para cada variable, se centrifugaron las muestras, se filtraron y se midió la parte líquida por AA para determinar la cantidad de metal presente y por otra parte para recuperar el material desorbido, se secaron en estufa durante 24 horas a 50 °C para luego ser sometidas al siguiente ciclo de sorción. Finalmente, se calculó la eficiencia de desorción mediante la ecuación 3 (ver sección 2.4.2.3). Todas las pruebas fueron realizadas por triplicado.

**3.4.2.1. Efecto del tiempo.** El efecto del tiempo en la eficiencia de desorción del adsorbente geopolimérico se evaluó en 1, 2, 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21 y 24 horas. Para este parámetro además de las constantes mencionadas en el apartado 3.4.2, también se mantuvo constante la dosis de 0,05 g de GPP-Cd.

**3.4.2.2. Efecto del pH.** Para el primer ciclo, una vez determinado el tiempo de desorción se evaluó el efecto del pH en la eficiencia de desorción con valores de 2, 4, 6 y 8 manteniendo constantes la velocidad de agitación, el volumen de solución desorbente (como se expresa en el apartado 3.4.2). y la dosis de material de 0,05 g de GPP-Cd. Para las desorciones del 2do, 3er, 4to y 5to ciclo, se realizaron variaciones de pH, de 1, 2, y 3. Los ajustes de pH se realizaron con soluciones de NaOH y/o HCl.

**3.4.2.3. Efecto de la dosis de geopolímero.** Finalmente, teniendo establecidos los valores de tiempo y pH de desorción, las cantidades de geopolímero que se utilizaron fueron de 0,05; 0,1; 0,15 y 0,2 g manteniendo las constantes fijas expresadas en el apartado 3.4.2.

#### **3.4.3. Ajuste de los parámetros establecidos para los ciclos 2,3,4 y 5**

Una vez establecidos los parámetros para la desorción del ciclo 1, al someter el material nuevamente al proceso de adsorción del ciclo 2, se observó un cambio en el porcentaje de remoción, por lo cual, se realizó un preliminar de pH, así mismo, se realizó este ajuste para la adsorción del 3er, 4to y 5to ciclo. Los valores del ajuste fueron pH 6, 7 y 8. Así mismo, se realizó un preliminar de pH para la desorción del ciclo 2, tomando como valores de referencia pH 1, 2 y 3. Este ajuste de pH se realizó igualmente para la desorción del 3er, 4to y 5to ciclo.

#### **3.4.4. Recuperación del material**

Durante los procesos de secado en cada uno de los ciclos se observó pérdida del material, razón por la cual se determinó el porcentaje de recuperación del material después de secar en la estufa durante 24 horas a 50 °C. La cantidad de GPP recuperado se calculó mediante la ecuación 4.

$$\% R = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad (4)$$

Donde  $m_f$  es la masa recuperada después de secado el material y  $m_i$  es la masa inicial involucrada en el proceso (Chatterjee & Abraham, 2019).

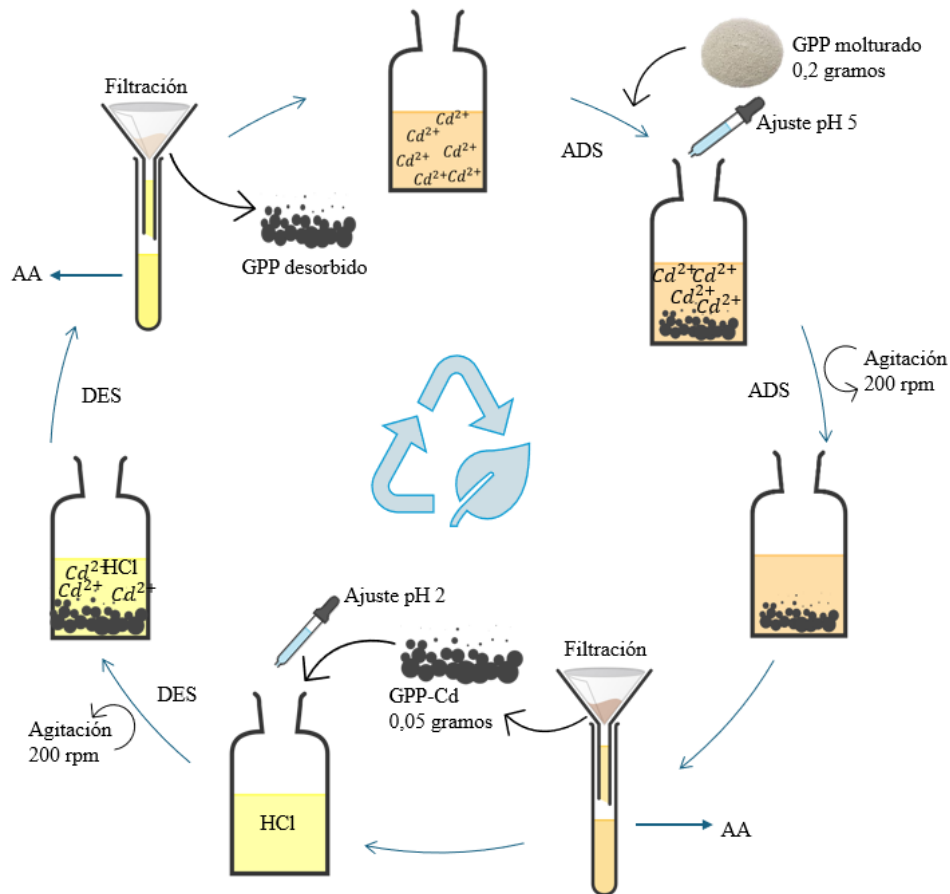
#### **3.4.5. Reutilización del material adsorbente**

Al terminar el primer ciclo de adsorción-desorción, teniendo todos los parámetros ya establecidos y habiendo recuperado el material seco, se realizaron los posteriores ciclos de

adsorción-desorción hasta completar 5 ciclos en total. La figura 6 representa un esquema del tratamiento cíclico con GPP para remover un metal pesado de una solución acuosa.

**Figura 6**

*Esquema cíclico de reutilización del GPP para remoción y desorción de cadmio*



### 3.5. Prueba de adsorción y desorción con un residuo proveniente de industria

Para determinar la efectividad del proceso de desorción en una muestra real derivada de la industria, se solicitó al Laboratorio Químico de Consultas industriales (LQCI) de la Universidad Industrial de Santander una muestra acuosa residual, con concentración conocida de metales pesados, entre estos cadmio, para realizar el proceso de adsorción, posteriormente, realizar la desorción con las variables establecidas en este proyecto de investigación y por último un

segundo ciclo de adsorción para conocer la eficiencia del material después de la desorción en medio ácido. Las concentraciones fueron determinadas mediante AA y se realizaron por triplicado.

### **3.6. Caracterización**

Una vez finalizados los procesos de adsorción y desorción de cada ciclo, el material fue caracterizado química, estructural, morfológicamente mediante las técnicas: DRX, IR, SEM y BET las cuales se describen a continuación.

#### **3.6.1. *Análisis por difracción de rayos X (DRX)***

Para la determinación de las fases cristalinas en el geopolímero sintetizado, así como para el geopolímero antes y después del proceso de desorción en los ciclos 1, 2 y 5, se implementó la técnica de difracción de rayos X (DRX) en un difractómetro de polvo Bruker modelo D8 ADVANCE con geometría DaVinci, que funciona con radiación de cobre ( $\text{Cu K}\alpha \lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) a 40 kV y 40 mA ubicado en el Laboratorio de Rayos X del Parque Tecnológico de Guatiguará; de la Universidad Industrial de Santander. Los datos se registraron con un detector lineal LynxEye en un tamaño de paso de  $0,02035^\circ$  entre  $2,0^\circ - 70,0^\circ (2\theta)$ . La identificación de las fases mineralógicas de cada una de las muestras correspondientes se realizó empleando la base de datos PDF-2 2004 del Centro Internacional de Datos de Difracción (International Center for Diffraction Data, 2004).

#### **3.6.2. *Análisis por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)***

Para determinar los principales grupos funcionales del geopolímero sintetizado antes y después del proceso de desorción para los ciclos 1, 2, 3, 4 y 5, se empleó un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) marca JASCO modelo 4X ubicado en el

Laboratorio Instrumental de Análisis Químico de la Universidad Industrial de Santander sede principal, los análisis se realizaron en el rango de número de onda de  $400\text{ cm}^{-1}$  -  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

### ***3.6.3. Análisis con microscopía electrónica de barrido (SEM)***

La morfología del geopolímero antes y después de la desorción de los ciclos 1 y 5 se analizó utilizando un microscopio electrónico de barrido MIRA3 TESCAN, ubicado en la Universidad Pontificia Bolivariana – Seccional Bucaramanga; la toma de las micrografías se realizó en alto vacío, con un voltaje de aceleración de 30 kV, empleando un detector BSE. y, un microscopio electrónico de barrido FEG (Field Emission Gun) QUANTA FEG 650, ubicado en el Parque Tecnológico de Guatiguará de la Universidad Industrial de Santander, la toma de las micrografías se realizó en alto vacío, con un voltaje de aceleración de 15 kV, empleando un detector Everhart Thornley (ETD) para imágenes de electrones secundarios (SE) y un detector Back scattered electron (BSED) tipo SSD para la toma de imágenes de electrones retrodispersados. Para obtener información semi-cuantitativa de los elementos químicos, se empleó la técnica analítica EDS.

### ***3.6.4. Análisis de área superficial mediante el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) y la distribución de tamaño de poros mediante el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH)***

Con el fin de determinar el área superficial BET y la distribución de tamaño de poros para GPP, GPP-Cd y GPP-DES del ciclo 1, cuyas propiedades se relacionan directamente con su capacidad de sorción, se realizó un análisis de fisisorción con nitrógeno. La captura de las isothermas adsorción-desorción de nitrógeno se llevó a cabo a 77 K, usando un equipo de caracterización de superficie 3FLEX de Micromeritics (ubicado en el Centro de Investigaciones en Catálisis del Parque Tecnológico Guatiguará) en un rango de presión relativa ( $P/P_0$ ) desde 0,0025 hasta 0,99. Por último, el análisis de datos se efectuó en el software 3FLEX V.4.03. Las

áreas específicas de las muestras se calcularon mediante el método de BET, y la distribución de tamaño de poros se determinó mediante el método BJH.

#### 4. Análisis y discusión de resultados

##### 4.1. Composición química y Difracción de rayos X del GPP

Para conocer la composición química del GPP sintetizado se realizó fluorescencia de rayos X (FRX) y, difracción de rayos X (DRX) para determinar las fases mineralógicas con el fin de verificar si el material corresponde con el reportado previamente.

##### 4.1.1. Análisis de fluorescencia de rayos X (FRX) del GPP

Inicialmente se realizó FRX al GPP y los resultados se reportan en la tabla 2, se observa que sus tres primeros componentes  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , al estar en mayor proporción podrían hacer parte de sus principales fases mineralógicas, así mismo, la baja presencia de  $\text{K}_2\text{O}$  y  $\text{CaO}$  podrían contribuir en menor proporción con la formación de algunas fases cristalográficas.

**Tabla 2**

*Composición química del GPP*

<i>Compuesto</i>	$\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$
<i>Porcentaje</i>	45,47%	9,52%	7,23%	1,56%	1,51%	0,43%

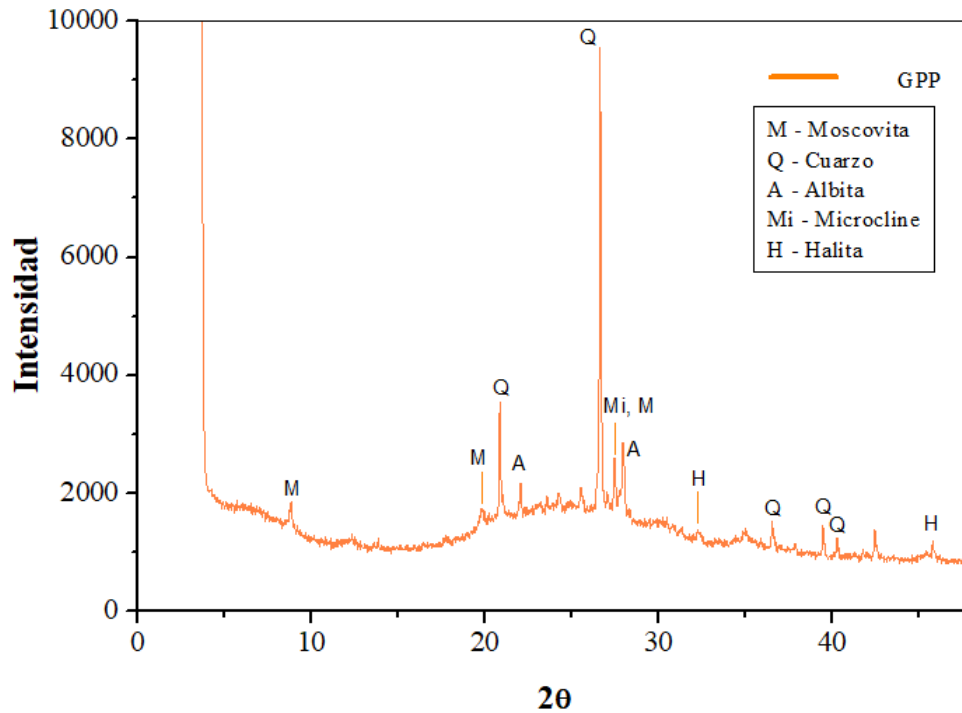
##### 4.1.2. Difracción de rayos X del geopolímero sintetizado.

El difractograma del GPP sintetizado en condiciones establecidas se muestra en la figura 7, En el rango  $2\theta$  entre  $20^\circ$  y  $29^\circ$  se observan dos picos predominantes, los cuales, corresponden al cuarzo (Q) (PDF 83-0539) debida a la alta presencia de  $\text{SiO}_2$  en la composición química del GPP, dos picos de albita (A) (PDF 20-0572); tres de moscovita (M) (PDF 01-089-6216) y finalmente un pico para la fase microclina (Mi) (PDF 01-084-0709), los cuales, coinciden

con los reportados en (Grillo Garavito et al., 2019); estas similitudes permiten establecer que el material sintetizado, corresponde con el geopolímero de piedra pómez.

### Figura 7

*Difractograma del geopolímero de piedra pómez sintetizado bajo condiciones preestablecidas*



#### 4.2. Prueba de resistencia química al GPP

Los seis geopolímeros sintetizados se sumergieron en la solución al 20% de HCl, y se pesaron antes y después de la exposición al ácido. Los valores reportados de masa antes y después del tratamiento químico se reportaron en la tabla 3, donde se observa que la masa de los cubos aumentó debido a la humedad presente por el contacto con la solución ácida, transcurrido 1 mes, esta masa comenzó a decrecer hasta que luego de 66 días adquirieron un valor muy cercano al peso inicial, lo que permite deducir que estos materiales no sufren daños significativos a nivel estructural por la exposición al ácido, además se reporta que el HCl es un desorbente idóneo ya que en concentraciones bajas no afecta la calidad de adsorción del sorbente, razón por

la cual es utilizado en este proyecto de investigación (Chatterjee & Abraham, 2019) por lo anterior, se asume que no habrá cambios morfológicos drásticos a medida que transcurren los ciclos de reutilización. Todos los cubos se mantuvieron en desecador los días posteriores al tratamiento.

**Tabla 3**

*Peso de los 6 cubos de geopolímero de piedra pómez antes y después del tratamiento químico*

<i>Masa</i> # cubo	Antes del tratamiento químico (g)	21 días después (g)	27 días después (g)	33 días después (g)	37 días después (g)	66 días después (g)
1	7,442	8,190	8,232	8,253	7,561	7,409
2	6,894	7,582	7,595	7,615	6,929	6,828
3	6,004	6,867	6,871	6,819	6,234	6,008
4	7,790	8,191	8,127	8,005	7,623	7,632
5	6,256	7,049	7,078	6,967	6,362	6,201
6	7,798	8,432	8,491	8,508	7,871	7,786

### 4.3. Tratamiento cíclico

Una vez verificado que el GPP sintetizado correspondió con el reportado, se dio inicio al tratamiento cíclico de adsorción – desorción.

#### 4.3.1. Pruebas de sorción

Para iniciar el tratamiento cíclico, el geopolímero fue sometido al proceso de sorción según los parámetros establecidos y se cuantificó el porcentaje del contaminante, en este caso, el cadmio (Grillo Garavito et al., 2019).

**4.3.1.1. Parámetros y eficiencia de remoción de cadmio.** Para la sorción del contaminante se emplearon las condiciones expresadas en la tabla 4.

**Tabla 4**

*Parámetros para la remoción de cadmio con geopolímero de piedra pómez*

Parámetro	Valor
Dosis de geopolímero	0,2 gramos
Concentración de solución CdSO <sub>4</sub>	2 mg/L
pH	5
Tiempo	3 horas

Para la determinación del porcentaje de remoción se empleó la ecuación 1 (ver sección 2.4.2.1), donde la concentración inicial de contaminante era de 1,910 mg/L y la concentración final en la solución, fue de 0,0550 mg/L. Un ejemplo del cálculo sería:

$$\% \text{ eficiencia de remoción} = \frac{(1,910 \text{ mg/L} - 0,0550 \text{ mg/L})}{1,910 \text{ mg/L}} \times 100 = 97,11\% \quad (5)$$

Finalmente, la adsorción se realizó por triplicado con valores de 97,1, 99,2 y 94,6, el valor promedio corresponde a  $96,9 \pm 1,88 \%$

#### **4.3.2. Pruebas de desorción**

Teniendo en cuenta que la desorción se hizo en un medio ácido, antes de establecer las condiciones en las variables de desorción era necesario hacer una evaluación preliminar de resistencia química al GPP (cuyos resultados se muestran en el apartado 4.2), de esta forma, finalizado el proceso de sorción de cadmio, se evaluaron las variables de desorción de tiempo;

pH, y dosis de geopolímero. La eficiencia de desorción en cada parámetro a continuación se calculó mediante la ecuación 3 (ver sección 2.4.2.3).

#### **4.3.2.1. Parámetros que influyen en la desorción del ciclo 1**

##### **4.3.2.1.1. Efecto del tiempo**

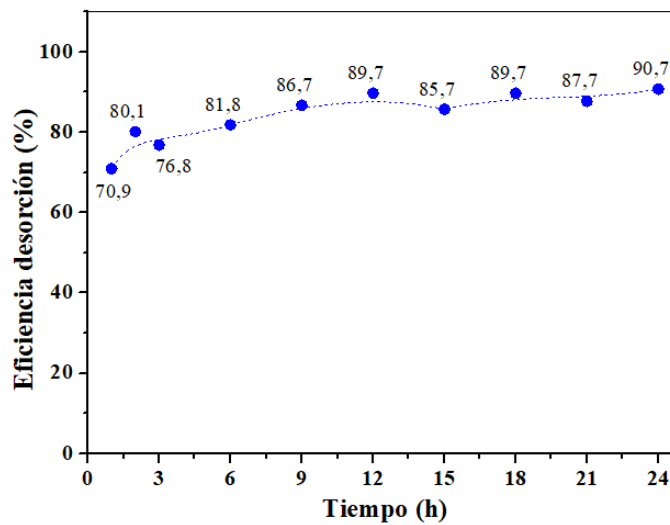
La figura 8, representa la eficiencia de desorción de cadmio con respecto al tiempo, en esta se observa que el porcentaje de desorción aumentó a medida que transcurrió el tiempo de contacto entre el material y la solución desorbente, mostrando que en 9 horas aproximadamente, alcanza estabilidad relativa en los porcentajes de desorción. Se observa también, que el máximo de desorción del 90,7 % sucede en 24 horas. Sin embargo, es necesario tener en cuenta la optimización del tiempo, debido principalmente a los costos del proceso, es por esto, y por preferencias prácticas para este proyecto al momento de determinar el tiempo adecuado, que se tomó como referencia las primeras 6 horas; en este intervalo de tiempo hubo 2 máximos de desorción (2 horas 80,1% y 6 horas 81,8%) en donde los porcentajes de remoción no presentaron una variación significativa, mientras que, la diferencia en el tiempo de estos dos máximos era de 4 horas. Similarmente se puede comparar el intervalo entre 2 y 24 horas, aunque este último presentó un aumento del 10% con respecto al porcentaje de desorción, obtenido en 2 horas, el tiempo tuvo un incremento de 22 horas, por lo cual, el tiempo seleccionado corresponde a 2 horas con un 80,1%.

La determinación de eficiencia de desorción se calculó por medio de la ecuación 3 (ver sección 2.4.2.3), donde a un tiempo de 2 horas el valor de metal contaminante en la solución desorbente equivale a 0,378 mg/L (determinado mediante AA) y el valor inicial de metal en el material era de 0,472 mg/L, de esta manera, se obtiene un porcentaje de desorción del 80,1% como se muestra a continuación.

$$\% E = \frac{[0,378]}{0,472} \times 100\% = 80,1\% \quad (6)$$

### Figura 8

*Efecto del tiempo en la desorción de cadmio del geopolímero de piedra pómez*



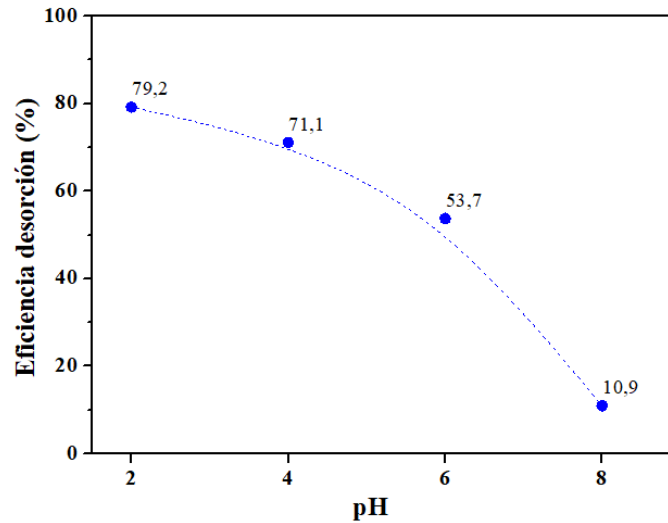
*Nota.* 0,05g del Geopolímero en 25 mL de solución HCl 0,05 M, pH 2, 200 rpm. La línea punteada en la figura es una ayuda visual para ver la tendencia.

#### 4.3.2.1.2. Efecto del pH

La figura 9 representa la eficiencia de desorción de cadmio con respecto al pH de la solución desorbente, se observa que el mayor porcentaje de remoción se obtiene a un pH de 2 con el 79,2%, en este caso, se dejó la variable de tiempo fija determinada en el apartado anterior.

**Figura 9**

*Efecto del pH en la desorción de cadmio del geopolímero de piedra pómez.*



*Nota.* 0,05g del Geopolímero en 25 mL de solución HCl 0,05 M, 2 horas, 200 rpm. La línea punteada en la figura es una ayuda visual para ver la tendencia.

Así mismo, se observa que a medida que el pH aumenta el porcentaje de desorción disminuye obteniendo 71,1 %, 53,7 % y 10,9% para los respectivos valores de pH de 4, 6 y 8. Estos resultados se deben a que a valores bajos de pH, la desorción de cadmio se promueve, ya que la especie metálica se encuentra más disponible y en disolución, es decir en forma iónica  $\text{Cd}^{+2}$  (Gonzalez-Romero et al., 2019; y Chatterjee & Abraham, 2019) mientras que, al ir aumentando el pH, puede interaccionar el metal libre con algunas especies  $\text{Cl}^{-1}$  presentes en el medio ácido desorbente de partida, lo que podría dar paso a la formación de  $\text{CdCl}_2$  lo que genera que la desorción decrezca abruptamente; a medida que sigue aumentando el pH habrá suficiente disponibilidad de iones  $\text{OH}^{-}$  en el medio, lo cual dará paso a la formación de hidróxido de cadmio ( $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ) ya que según el diagrama de Pourbaix, el cual explica la especiación del

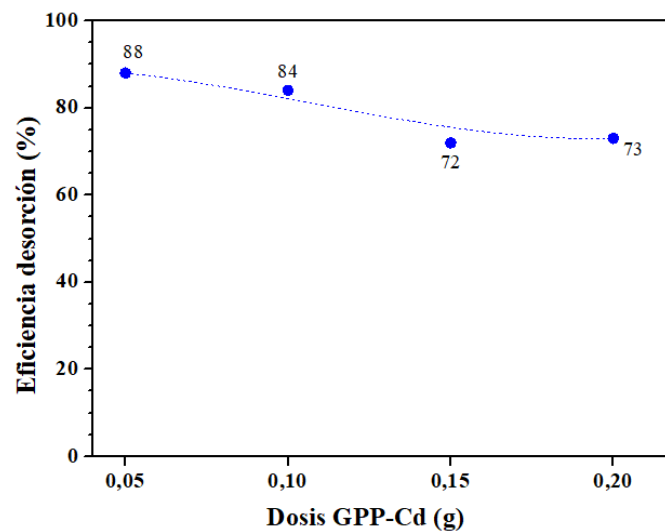
cadmio en función del pH en solución acuosa, estas especies se dan a medida que aumenta el pH de la solución (González-Romero & García, 2019).

#### 4.3.2.1.3. Efecto de la dosis del Geopolímero

El último parámetro evaluado fue la dosis del geopolímero, a continuación, se puede observar el efecto de esta variable sobre la desorción del contaminante, como se muestran en la figura 10, se evidencia que, el mayor porcentaje de desorción corresponde a una dosis de 0,05 g, con un valor del 88%, este resultado se puede atribuir a que a menor cantidad de GPP-Cd la interacción entre la solución desorbente con el material contaminado será más alta lo que podría influir directamente en la desorción de los contaminantes.

### Figura 10

*Efecto de la dosis en la desorción de cadmio del geopolímero de piedra pómez*



*Nota.* 25 mL de solución HCl 0,05 M, 2 horas, pH 2, 200 rpm. La línea punteada en la figura es una ayuda visual para ver la tendencia.

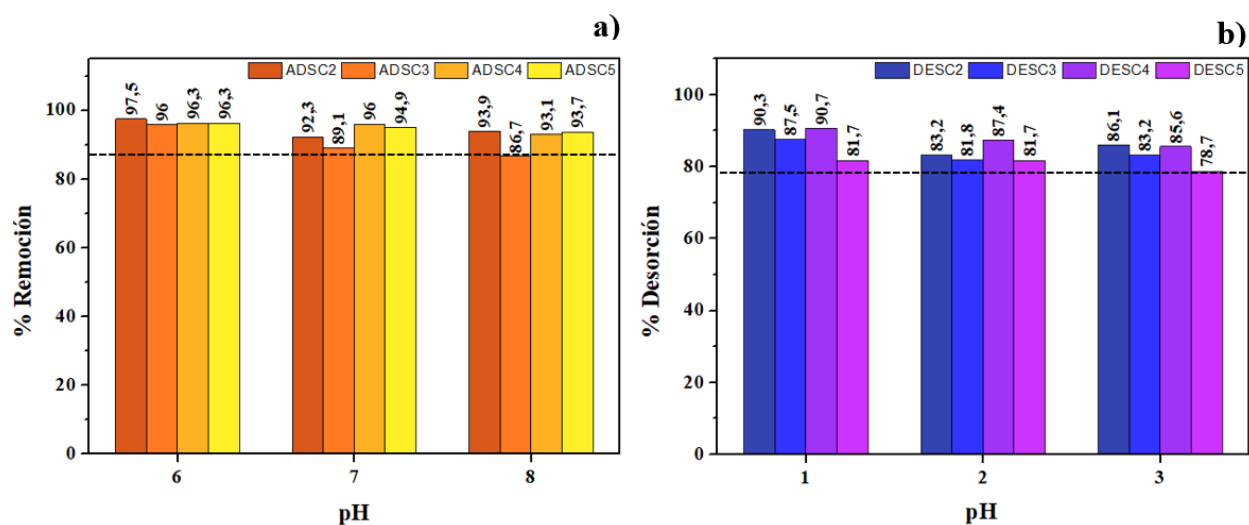
### 4.3.3. Parámetros de los ciclos 2, 3, 4 y 5

El ajuste de pH para el proceso de adsorción y desorción se muestra en la figura 11.

Donde a) muestra la variación en el porcentaje de adsorción a pH 6, 7 y 8, evidenciando que el mejor fue pH 6, con el 97,5 %, 96 %, 96,3 % y 96,3 % para los ciclos 2, 3, 4 y 5, lo que indica que con el aumento del pH en una unidad con respecto al ciclo 1, hay mayor remoción del metal debido a que la exposición del GPP en solución ácida (durante la desorción), ocasionó una disminución en el pH del material, lo que genera que al momento de someter el material al siguiente proceso de sorción, exista competencia por los sitios activos entre las especies  $H_3O^+$  y  $Cd^{+2}$  (Al-Harahsheh et al., 2015), así mismo, disminuye el porcentaje de adsorción para pH 7 y pH 8 ya que el aumento el pH puede generar formación de otras especies, lo que ocasiona una disminución en la disponibilidad de  $Cd^{+2}$ .

**Figura 11**

Porcentajes en el ajuste de pH para a) remoción en ciclos del 2 al 5 y b) desorción en ciclos del 2 al 5



Nota. Parámetros adsorción: 25 mL de solución  $CdSO_4$ , 3 horas, pH 5, 0,2 gramos de GPP, 200

rpm. Parámetros desorción: 25 ml de solución HCl 0,05M, 2 horas, pH 1, 0,05 gramos de GPP-Cd, 200 rpm.

Por otro lado, b) muestra la variación del porcentaje de desorción a pH 1, 2 y 3, donde el mejor corresponde a pH 1 con 90,3%, 87,5%, 90,7% y 81,7% para cada ciclo, esto se comprueba ya que el proceso de desorción se favorece con la disminución del pH debido principalmente a la disociación del metal en un medio muy ácido y al intercambio con H<sup>+</sup> (Chatterjee & Abraham, 2019; Gonzalez-Romero et al., 2019 y Jin et al., 2021).

#### 4.4. Eficiencia y capacidad de reutilización del geopolímero

Una vez definidos los pH con mejor porcentaje de adsorción y desorción en cada ciclo, se procedió a realizar el estudio del uso cíclico del material, como se observa a continuación.

La eficiencia de remoción se calculó mediante el uso de la ecuación 1 (ver sección 2.4.2.1). Un ejemplo del cálculo se muestra para el ciclo 3, donde la concentración inicial de cadmio fue de 1,995 mg/L en la solución problema y la concentración en la solución luego de retirar el GPP fue de 0,0795 mg/L.

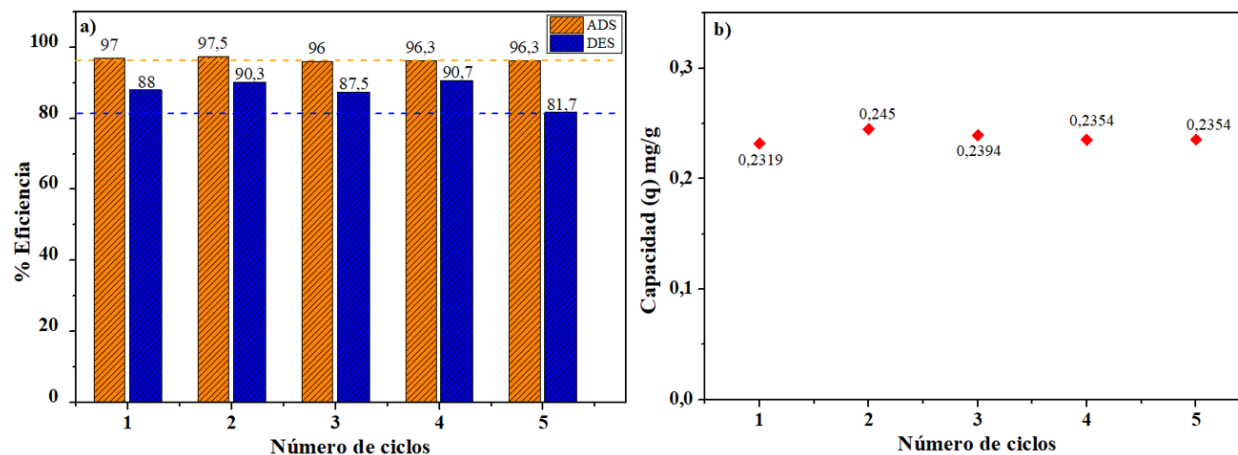
$$\% \text{ eficiencia de remoción} = \frac{(1,995 - 0,0795)}{1,995} \times 100 = 96,01 \% \quad (7)$$

Así mismo, la capacidad de remoción del material se calculó después de cada proceso de sorción mediante el uso de la ecuación 2 (ver sección 2.4.2.2), con el fin de conocer la cantidad de miligramos de cadmio presente por gramo de material contaminado. El ejemplo del cálculo que se presenta a continuación pertenece al ciclo 2 de adsorción, en donde 2,011 mg/L corresponde a la concentración inicial de cadmio, 0,0509 mg/L corresponde a la concentración final de cadmio en el lixiviado, 0,025 mL es la cantidad de solución contaminante y 0,2 g es la cantidad de GPP utilizado.

$$\text{Capacidad } (q) = [2,011 - 0,0509] \frac{0,025}{0,2} = 0,2450 \text{ mg/g} \quad (8)$$

**Figura 12**

*Eficiencia y capacidad del GPP para 5 ciclos de adsorción y desorción.*



*Nota.* En la imagen izquierda se muestra la eficiencia de remoción, la barra en color naranja corresponde al promedio de adsorción de cada ciclo y la barra azul al promedio de desorción, y, en la gráfica de la derecha la capacidad de remoción de cadmio del GPP.

En la figura 12a), muestra los porcentajes de eficiencia de remoción del contaminante evidenciando que las adsorciones en los ciclos consecutivos se mantienen superiores al 95% y su disminución en la adsorción después del 5 ciclo fue de 1,77%, mientras que para el caso de las desorciones, se mantienen en valores superiores al 80% y no se observa disminución significativa en la desorción transcurridos los 5 ciclos; su alta eficiencia tanto en la adsorción como en la desorción incluso después de varios ciclos podría deberse a varios factores como la porosidad, el volumen total de poro y la distribución de tamaño de poros, valores que se espera que sean del orden de mesoporos para sustentar estos buenos resultados (Salehi & Najafi Kani, 2018). La gráfica 12b), permite evaluar la capacidad de sorción del GPP después de varios ciclos de reutilización, se observa que el material remueve altas cantidades de cadmio durante cada uno de los 5 ciclos, lo cual indica que al no disminuir su capacidad no se encuentra aún en su punto

de saturación, es decir, que el material queda apto para su siguiente ciclo de reutilización, es por esto, que se puede considerar que el GPP presenta alta resistencia a medios agresivos por la composición de su estructura y sus enlaces Si-O-Si los cuales son muy fuertes, ya que al someterlo a una solución ácida diluida no se observa una diferencia notoria en el desempeño del adsorbente, por lo cual, se considera apto para posteriores procesos de reutilización y promete larga vida útil (Salehi & Najafi Kani, 2018).

**4.5. Prueba de adsorción y desorción con un residuo proveniente de industria.**

Una vez obtenida la muestra acuosa del LQCI, se realizó un primer ciclo de adsorción (ADS C1), luego una desorción (DES C1) y finalmente, un segundo ciclo de adsorción (ADS C2), con los parámetros expresados en la tabla 5, a la izquierda, los parámetros de adsorción y a la derecha los de desorción. Los resultados de la cantidad de cadmio determinados en cada etapa se presentan en la figura 13.

**Tabla 5**

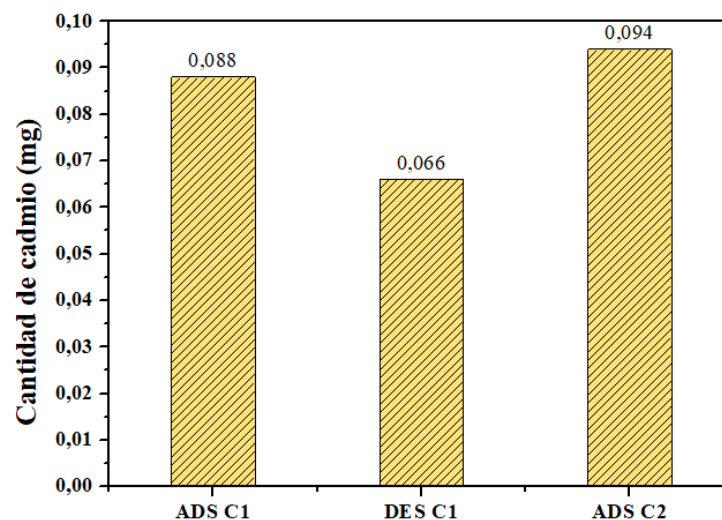
*Parámetros para el proceso de adsorción y desorción sobre una muestra residual proveniente de un laboratorio de análisis de agua y suelos*

<b>Parámetros adsorción</b>	<b>Valor</b>	<b>Parámetros desorción</b>	<b>Valor</b>
Dosis de geopolímero GPP	0,2 g	Dosis de geopolímero GPP	0,05 g
Concentración de Cd <sup>+2</sup> en la solución proveniente de la industria	5,423 mg/L	Concentración de solución desorbente HCl	0,05 M
pH	5	pH	2
Tiempo	3 horas	Tiempo	2 horas

La figura 13 muestra las cantidades de cadmio ADS y DES en el ciclo de reutilización, en el caso de ADS C1, removió 0,088 mg que corresponde al 65% de contaminante inicial, luego, la DES C1 arrojó un valor de 0,066 mg, lo que equivale a un 76 % desorbido de lo que había removido en el paso anterior y finalmente, ADS C2 removió un 70% de la concentración de la solución contaminada con cadmio, estos valores alcanzaron niveles altos a pesar de que la muestra acuosa además de cadmio, también contenía, cromo, cobre, entre otros; el hecho de que existan iones con tamaños mayores y menores al cadmio, posiblemente puede generar una competencia por los sitios activos del material adsorbente ya que por ser un residuo proveniente del análisis de aguas, puede contener una gran cantidad de otros átomos y por ello, la disminución de la adsorción y desorción respecto a las variables establecidas para una muestra de concentración conocida en la que solo influye el metal de interés. Adicionalmente, se observa que después del proceso de desorción el GPP-DES removió para un segundo ciclo un porcentaje alto con lo cual se puede afirmar que permite su aplicabilidad en soluciones residuales industriales.

### Figura 13

*Cantidad de cadmio adsorbido y desorbido ciclo 1 y adsorbido ciclo 2*



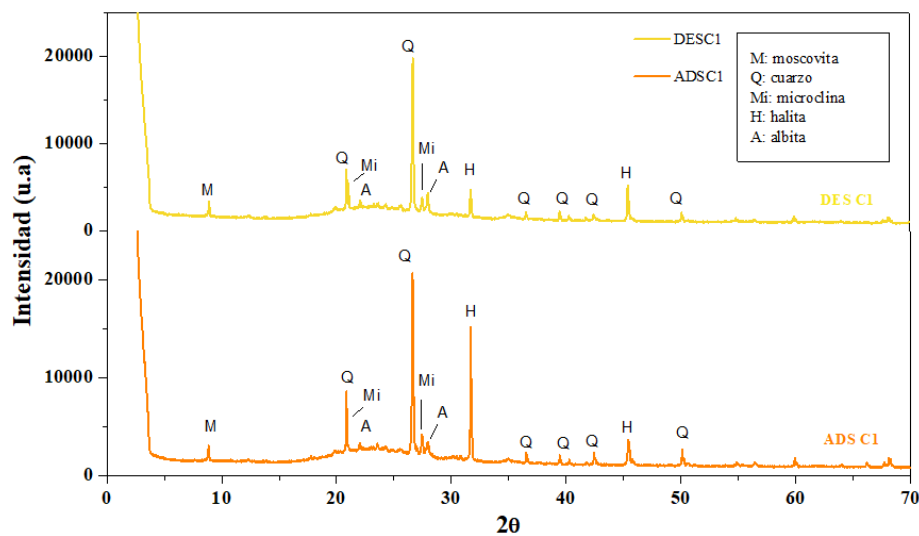
## 4.6. Caracterización del geopolímero antes y después del proceso de desorción

### 4.6.1. Análisis con difracción de rayos X (DRX)

Después de realizar los ensayos de adsorción y desorción se procedió a caracterizar el geopolímero mediante DRX. A continuación, en la figura 14, se presentan los difractogramas superpuestos en orden ascendente desde la base de la figura, adsorbido ciclo 1 (ADSC1), desorbido ciclo 1 (DESC1), y en la figura 15, se observan los difractogramas del ciclo 5, tanto adsorbido (ADSC5) como desorbido (DES C5). La aparición de un primer pico característico en valores  $2\theta$  de  $20,84^\circ$  y  $20,86^\circ$  y un segundo pico entre valores  $2\theta$  de  $26,62^\circ$  y  $26,64^\circ$  para las dos figuras son característicos de la presencia de sílice libre en forma de cuarzo (Q) (PDF 01-086-1630) (Cáceres et al., 2020), lo que se puede afirmar con los valores presentados en la tabla 2, donde el GPP está compuesto mayoritariamente por óxido de silicio, cuyo componente es esencial para la formación del GPP.

### Figura 14

*Difractograma del GPP para el ciclo 1 (ADS C1 y DES C1).*

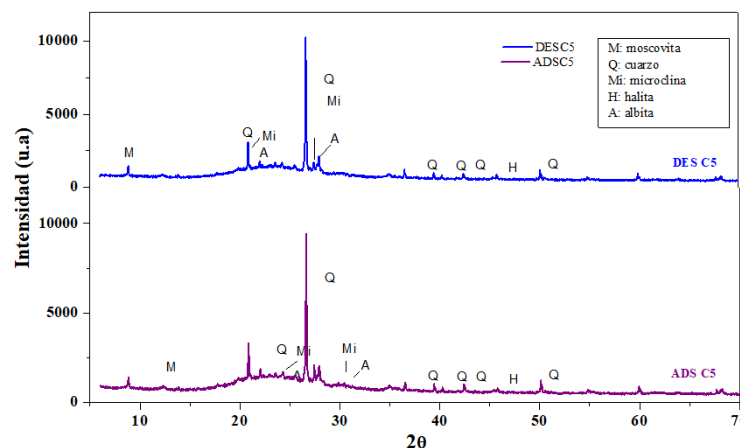


Otras fases cristalinas como moscovita (M) (PDF 01-089-6216) en valores  $2\theta$  entre  $8,83^\circ$  y  $8,85^\circ$  y la microclina (Mi) (PDF 01-084-0709) en valores  $2\theta$  entre  $27,44^\circ$  y  $27,46^\circ$ , para la

cual, es importante la presencia de óxido de potasio en el precursor; Albita (A) (PDF 01-074-6368) con un primer pico en valores  $2\theta$  alrededor de  $22,02^\circ$  y otro en  $27,95^\circ$ , en la que es importante la participación de óxidos de sodio para su formación. Todos estos picos concuerdan con los 4 principales componentes de la caracterización previa del GPP observado en la tabla 2, todas las fases mencionadas se encontraron en los difractogramas tanto adsorbido como desorbido, del ciclo 1 y ciclo 5. Finalmente, un pico designado para Halita (H) (PDF-01-077-2064) en valores  $2\theta$  de  $31,69^\circ$  y  $45,43^\circ$  que se observa prominente en el difractograma de ADS C1 de la figura 14 y que es casi imperceptible en el GPP de partida de la figura 7, puede indicar que la aparición de esta fase se debe a la interacción entre el ácido (agregado durante el ajuste de pH de sorción) y el sodio ya que es el segundo componente más abundante en el material geopolimérico según los valores presentes en la tabla 2, a medida que avanzan los ciclos, disminuye su intensidad especialmente después de la desorción en ácido, probablemente debido a la interacción entre el medio desorbente de muy bajo pH y el GPP, hasta que se pierde por completo, tanto en el material adsorbido como en el desorbido, lo que se puede observar en los difractogramas de la figura 15 (ADS C5 y DES C5).

### Figura 15

*Difractograma del GPP para el ciclo 5 (ADS C5 y DES C5).*

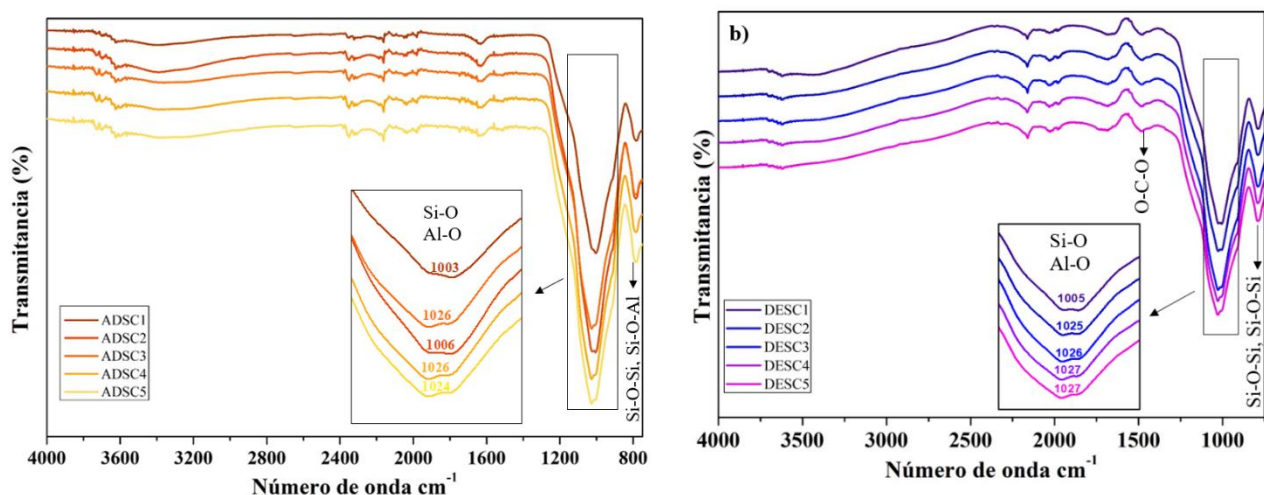


#### 4.6.2. Análisis con espectroscopía infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

La figura 16 permite observar las bandas de absorción en el infrarrojo asociados a los grupos funcionales del GPP-Cd a) y GPP-DES b). En el material adsorbido a), para los ciclos ADSC1, ADSC2, ADSC3, ADSC4 y ADSC5 se encuentra presente una banda principal en números de onda 1003, 1006, 1026, 1026 y 1024  $\text{cm}^{-1}$ ; así mismo, para el material desorbido b) en los ciclos DESC1, DESC2, DESC3, DESC4 y DESC5 se encuentra presente la banda característica en números de onda 1005, 1025, 1026, 1027 y 1027  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, la cual hace referencia a las vibraciones de estiramiento y tensión Si-O y Al-O que se encuentran en las principales fases del GPP (González et al., 2014; Barbosa et al., 2000; Panda et al., 2020); también, se observa una banda característica muy definida para la figura de DES en números de onda 788, 789, 790, 789 y 790  $\text{cm}^{-1}$  y para la ADS en números de onda 782, 785, 785, 784 y 782  $\text{cm}^{-1}$  la cual indica la presencia de los enlaces Sí-O-Al, Sí-O-Si (Barbosa et al., 2000; Panda et al., 2018 y CÁCERES et al., 2020).

**Figura 16**

*Espectro FTIR de los 5 ciclos de a) adsorción del GPP y b) desorción del GPP-Cd*



También, se observa una banda débil, para los ciclos de ADS entre  $1622$  y  $1636\text{ cm}^{-1}$  y para los de DES en  $1681\text{ cm}^{-1}$ , esta banda se podría relacionar con las vibraciones de los terminales Si-OH que se encuentran presentes en el material antes y después de la desorción (González et al., 2014). Adicionalmente, se observa la aparición de unas bandas débiles alrededor de  $3600\text{ cm}^{-1}$  las cuales podrían corresponder a la vibración de tensión de los enlaces O-H presentes en la moscovita (Ouattara et al., 2021), sin embargo, en b) que representa los ciclos de DES se muestra esta banda característica un poco más pronunciada alrededor de  $3600\text{ cm}^{-1}$ , promoviendo a su vez, una señal tenue producto de la carbonatación en la superficie de este material adsorbente porque el paso del agua puede llevar consigo cantidades de Na hacía el exterior, las cuales pueden reaccionar con el  $\text{CO}_2$  del ambiente, esta interacción O-C-O se ve alrededor de  $1470\text{ cm}^{-1}$  (Barbosa et al., 2000; Panda et al., 2020) factores que se pueden atribuir al medio ácido en el que se encuentran el GPP durante la desorción.

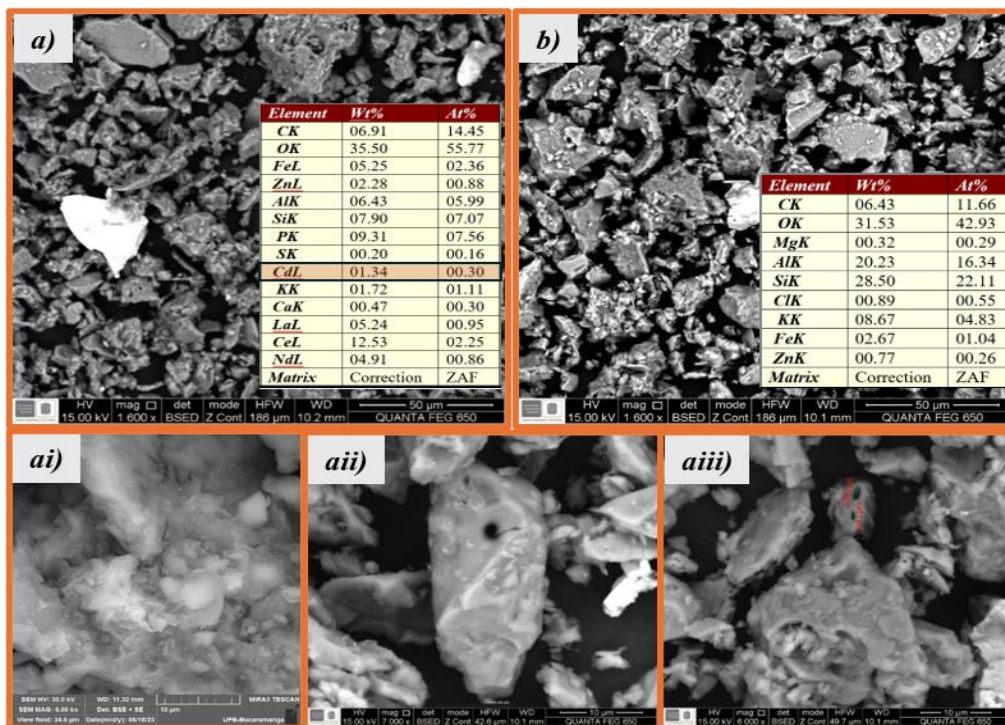
#### ***4.6.3. Análisis con microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de dispersión de rayos X (EDS)***

A continuación, se observan las diferencias morfológicas entre las micrografías SEM de la figura 17a) adsorción GPP - Cd y figura 18b) desorción GPP – DES del ciclo 1 de reutilización y en la figura 18a) adsorción GPP - Cd y figura 19b) desorción GPP – DES del ciclo 5 de reutilización. Como se puede notar, de manera general en todas las micrografías, este GPP presenta una estructura muy irregular, donde se pueden observar diferentes tamaños como es característico de estos materiales, así como algunas partículas atribuidas a materia prima sin reaccionar; esto suele ocurrir debido a la reactividad de los precursores y al progreso en las reacciones de activación. (Mahmood et al., 2021; Salehi & Najafi Kani, 2018), lo que se puede soportar con la sección de difracción de rayos X al observar un material mayormente amorfo.

En la figura 17, en *a)* se presenta el GPP - Cd con magnificación 1600x y *ai)* el GPP - Cd con magnificación de 6000x, en estas micrografías del geopolímero contaminado del ciclo 1 se observan aglomeraciones densas con irregularidades y láminas apiladas como señal de que gran parte del precursor reaccionó con el activador (Safari et al., 2020), junto a la micrografía en *a)*, los resultados de EDS muestran la presencia del metal contaminante en una sección del material, lo que permite confirmar la existencia del cadmio sobre la matriz geopolimérica contaminada, adicionalmente, en *aii)* y *aiii)* GPP-Cd con magnificación de 6000 y 7000x se aprecia la existencia de algunos poros generados debido a la evaporación del agua del medio transcurrido el proceso de geopolimerización (Duxson et al., 2007).

**Figura 17**

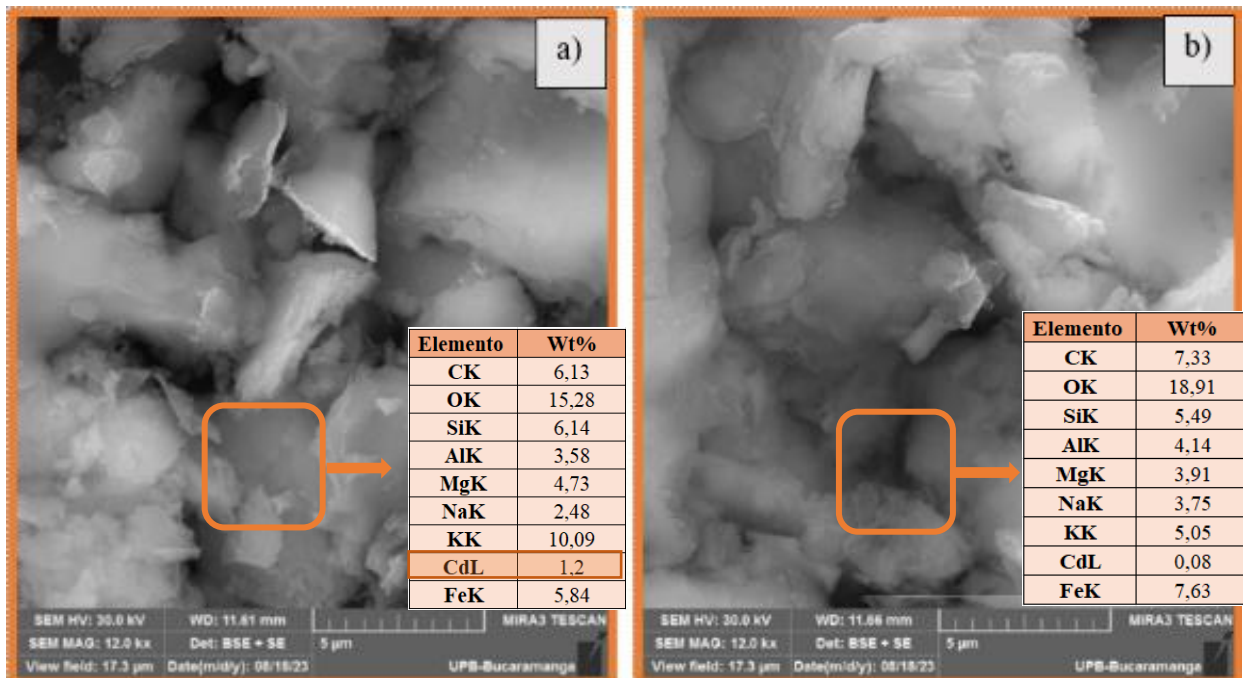
*Micrografía y composición semicuantitativa EDS de a), ai), aii) y aiii) micrografías del GPP - Cd adsorción ciclo 1 a diferentes amplificaciones y b) micrografía del GPP – DES desorción ciclo 1*



En la figura 17, en *b*) mediante EDS fue posible comprobar la ausencia del metal contaminante, lo que permite confirmar que se pudo retirar el cadmio de la matriz geopolimérica y adicionalmente, se observa la presencia en cantidades de Si, O y Al, componentes principales de la composición del GPP. En la figura 18, en *a*), el recuadro muestra la composición del GPP-Cd del ciclo 5 donde se observa la presencia de cadmio, mientras que en *b*), se detectó un porcentaje muy mínimo respecto al presentado en *a*), esto se puede explicar ya que el GPP después de cada desorción queda con una cantidad mínima de metal, sin embargo, transcurridos 5 ciclos de desorción, el metal no desorbido se acumula y permite la detección mediante EDS. Además, transcurridos los 5 ciclos de reutilización no se observan grietas intergranulares por lo que el material se considera resistente (González-García et al., 2017).

**Figura 18**

*Micrografía y composición semicuantitativa EDS de a) adsorción del GPP-Cd ciclo 5 y b) desorción del GPP-DES del ciclo 5*



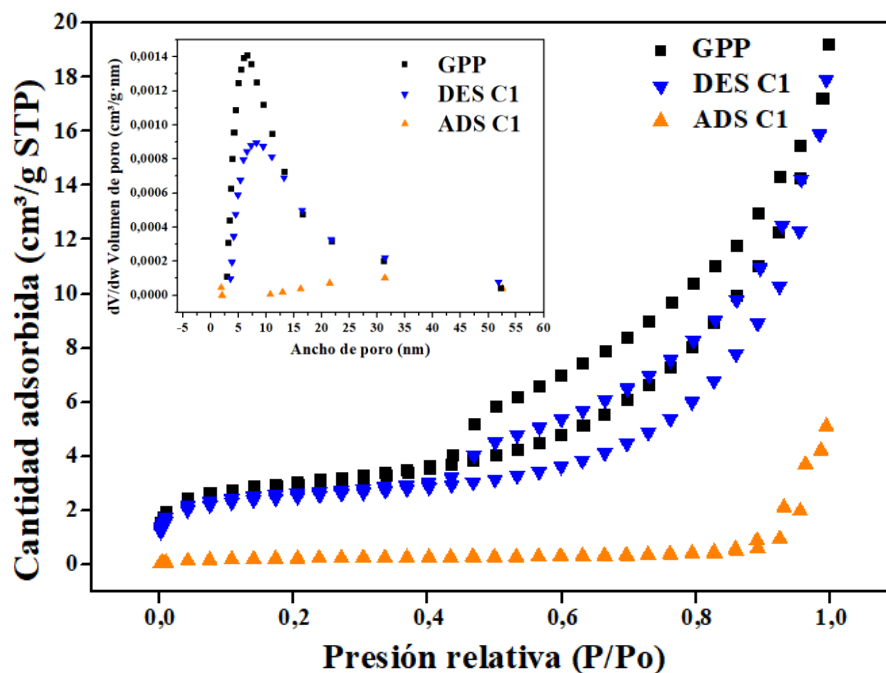
Así mismo mediante la observación de la figura 18 y figura 19 se puede denotar que la estructura densa compacta del GPP de partida, mantiene sus aglomerados después de la desorción, incluso después de haber transcurrido 5 ciclos de reutilización sin afectar drásticamente la morfología del material.

#### 4.6.4. Análisis de área superficial mediante el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) y la distribución de tamaño de poros mediante el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH)

En la figura 19 se pueden observar las isothermas adsorción-desorción de nitrógeno correspondientes al GPP y al ciclo 1 del GPP - Cd, y desorbido con ácido GPP – DES, a su vez, dentro de esta figura, en el recuadro ubicado en la izquierda superior se encuentra la distribución de tamaño de poro de cada uno de los materiales mencionados.

**Figura 19**

*Distribución del tamaño de poro de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) e isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> para GPP, GPP-Cd y GPP-DES.*



Las isotermas de GPP y GPP – DES en color negro y azul respectivamente, presentan forma cóncava a bajas presiones, mientras que, a medida que aumenta la presión relativa ( $P/P_0$ ) estas isotermas aumentan linealmente hasta que se convierten en forma convexa respecto al eje de la presión, en el caso del GPP - Cd en color naranja, la gráfica es convexa respecto al eje  $P/P_0$  y no presenta adsorción importante a presiones bajas, debido a la débil interacción entre el adsorbato y adsorbente, mientras que, a partir presión relativa de 0,8 ( $P/P_0$ ) se observa un pequeño aumento en la adsorción. Estas tres curvas mencionadas anteriormente, corresponden a isotermas tipo IV según la clasificación de la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) (Faraldos & Goberna, 2011), así mismo, presentan un rasgo distintivo de histéresis que es característico de sólidos mesoporosos; la forma de este ciclo de histéresis depende de varios factores, entre ellos la geometría del poro, donde puede ocurrir que la condensación se produzca a una presión diferente a la evaporación del poro, lo que significa que cuanto más pequeño sea el radio interno del poro, menor será la presión a la que evaporará el poro y por lo tanto el ciclo de histéresis será más ancho, lo que nos indica, que hubo retención del contaminante dentro de la matriz porosa (Velázquez-Herrera et al., 2022; Panda et al., 2020). Adicionalmente, estas isotermas se pueden clasificar según su lazo de histéresis, en este caso, se puede asociar con la de tipo H3 ya que esta se da al trabajar con aglomerados de poros cuya distribución de tamaño se asocia con mesoporos (Velázquez-Herrera et al., 2022).

Con respecto a la distribución de tamaño de poro, se observa que los tres materiales se encuentran entre 2 y 53 nm lo cual corresponde con materiales de tipo mesoporoso ya que estos se clasifican en un tamaño entre 2 y 50 nm (Schlumberger & Thommes, 2021), para el caso del geopolímero contaminado GPP - Cd, el volumen de poros predomina entre 21 - 52 nm siendo 42 nm el tamaño medio de poro y para el caso del material de partida GPP y desorbido GPP – DES

el volumen de poros se concentra entre 5 - 10 nm, siendo el tamaño medio de poro 12,02 y 17,29 nm respectivamente (ver la tabla 6), donde además se observa que el GPP pasa de un tamaño promedio de poro inicial de 12 a 42 nm después del proceso de remoción del contaminante GPP - Cd, y finalmente luego de la desorción con ácido GPP – DES disminuye hasta 17 nm, lo que podría significar que la retención del contaminante metálico, el cual se encuentra en un tamaño alrededor de ~0,1 nm, acontece principalmente en tamaños de poro inferiores a 20 nm, esto se puede deducir al comparar en el gráfico de dispersión el GPP y GPP - Cd, además, en la tabla 6 se observa que al aumentar el tamaño promedio de poro, disminuye el volumen de los mismos ya que al haber poros mucho más grandes el volumen será menor sobre la misma cantidad de material.

**Tabla 6**

*Área superficial BET, tamaño medio de poro BJH y volumen de poro BJH para GPP, GPP - Cd y GPP – DES.*

<b>Material</b>	<b>Área superficial BET (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Tamaño medio de poro BJH (nm)</b>	<b>Volumen de poro BJH (cm<sup>3</sup>/g)</b>
GPP	10,7712 ± 0,0778	12,0201	0,025426
GPP-Cd ciclo 1	0,8384 ± 0,0076	42,6528	0,007859
GPP-DES ciclo 1	9,1800 ± 0,1198	17,2955	0,026272

Con respecto al área superficial, se puede observar, que el material de partida GPP tiene un área de 10,7 m<sup>2</sup>/g y luego de la remoción del contaminante pasa a ser 0,83 m<sup>2</sup>/g lo que genera que eventualmente el volumen de poro también disminuya, para finalmente luego de la desorción con ácido aumente hasta 9,18 m<sup>2</sup>/g aumentando también su volumen de poro ya que estos dos

valores se encuentran directamente proporcionales. Sin embargo, el área después de la desorción con ácido no vuelve al valor inicial del material de partida  $10,7 \text{ m}^2/\text{g}$ , probablemente por la cantidad de contaminante que quedó en la matriz después de finalizar el ciclo de desorción con ácido.

## 5. Conclusiones

Se determinaron las variables adecuadas en el proceso de desorción por medio de tratamiento químico, las cuales correspondieron a un tiempo de 2 horas en agitación, pH 1 y dosis del GPP - Cd de 0,05 g.

Transcurridos 5 ciclos de reutilización, se determinó la eficiencia y capacidad de remoción del geopolímero de piedra pómez, donde se obtuvieron porcentajes de remoción de 97,5 %, 96,01 %, 96,3 % y 96,26 % y porcentajes de desorción de 88%, 90,3%, 87,5%, 90,7% y 81,7% para los ciclos 1, 2, 3, 4 y 5 respectivamente, es decir, todas las adsorciones superaron el 95% y todas las desorciones el 80%.

Se caracterizó el material antes y después del proceso de desorción mediante diversas técnicas de análisis estructural y morfológico como DRX, FT-IR, SEM y BET, mediante las cuales se pudo verificar que la estructura del geopolímero no sufrió modificaciones considerables mediante la exposición al ácido en el proceso de desorción, además se destacan los resultados por SEM, técnica que permitió determinar la presencia del contaminante sobre la superficie del geopolímero adsorbido y la ausencia del mismo en el desorbido y finalmente el análisis por BET, que permitió determinar área, volumen y tipo de porosidad del material y relacionarlo con su alta eficiencia de adsorción y desorción.

Se puede concluir que el geopolímero de piedra pómez es un material apropiado para procesos de reutilización ya que su proceso de síntesis es sencillo y de bajo costo, soporta condiciones extremas como la exposición a ácidos fuertes, presenta un alto porcentaje de remoción de cadmio en soluciones acuosas y lo más importante, permite la preservación del material sorbente permitiendo la reutilización de este durante varios ciclos sin perder su capacidad de remoción del contaminante.

## **6. Recomendaciones**

Agregar como variable a evaluar o como preliminar, la concentración de la solución desorbente, ya que a medida que se fue desarrollando el proyecto se pudo hipotetizar que el uso de un ácido más concentrado podría mejorar el proceso de desorción, otra variable posible a evaluar sería la temperatura.

Probar con varias soluciones desorbentes para la regeneración del material ya que se reportan otros ácidos como nítrico y sulfúrico, adicionalmente, otros métodos de desorción ya que existen también precipitación del metal, volatilización, entre otros (tratamientos químicos y térmicos).

Después de la desorción, se puede considerar hacer una segunda desorción al mismo material, con el fin de conseguir mejores resultados de eliminación del metal sobre la matriz geopolimérica.

Se puede sugerir la utilización del GPP para desorber otro tipo de moléculas, por ejemplo, los colorantes catiónicos, ya que estos se pueden degradar mediante tratamientos térmicos y catalíticos.

Adicionalmente, el metal removido presente en la solución desorbente se puede determinar la manera de reutilizarlo ya sea en la matriz acuosa o al extraerlo con algún método de precipitación.

### **Divulgación de resultados**

- XI Congreso Internacional de Materiales – XI CIM. Santa Marta – Colombia. Del 26 al 28 de octubre de 2022.
- I Versión Día de la Facultad de Ciencias. Bucaramanga – Colombia. Noviembre de 2022.
- 7<sup>th</sup> International Meeting for Researchers in Materials and Plasma Technology - 7th IMRMPT. Cartagena de Indias - Colombia. Del 7- 9 de junio de 2023.

### Referencias Bibliográficas

- Acosta de Armas, M. M., & Montilla Peña, J. X. (2011). *Evaluación de la contaminación por cadmio y plomo en agua, suelo, y sedimento y análisis de impactos ambientales en la subcuenca del Río Balsillas afluente del Río Bogotá*. [Universidad de La Salle].  
[https://ciencia.lasalle.edu.co/ing\\_ambiental\\_sanitaria/128](https://ciencia.lasalle.edu.co/ing_ambiental_sanitaria/128)
- Agencia para sustancias tóxicas y el registro de enfermedades ATSDR. (1999). *Resumen de Salud Pública Cadmio*. [www.atsdr.cdc.gov/es](http://www.atsdr.cdc.gov/es)
- Al-Harashseh, M. S., Al Zboon, K., Al-Makhadmeh, L., Hararah, M., & Mahasneh, M. (2015). Fly ash based geopolymer for heavy metal removal: A case study on copper removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(3), 1669–1677.  
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.06.005>
- Álvarez-Galván, M. C. (2000). *Estudio de la pumita como soporte catalítico para la reacción de hidro-isomerización de n-pentano*. Universidad de la Laguna.
- Barbosa, V. F. F., Mackenzie, K. J. D., & Thaumaturgo, C. (2000). Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. *International Journal of Inorganic Materials*, 2, 309–317.
- Cáceres, V. I., Chaparro García, A. L., & Sánchez Molina, J. (2020). *Caracterización de materiales arcillosos y su potencial aplicación en la industria cerámica*.
- Charrupi Riascos, N., & Martínez Novoa, D. C. (2017). *Estudio ambiental del cadmio y su relación con suelos destinados al cultivo de cacao en los departamentos de Arauca y Nariño* [Universidad de La Salle]. [https://ciencia.lasalle.edu.co/ing\\_ambiental\\_sanitaria/718](https://ciencia.lasalle.edu.co/ing_ambiental_sanitaria/718)

- Chatterjee, A., & Abraham, J. (2019). Desorption of heavy metals from metal loaded sorbents and e-wastes: A review. *Biotechnology Letters*, *41*(3), 319–333.  
<https://doi.org/10.1007/s10529-019-02650-0>
- Davidovits, J. (1991). Geopolymer: inorganic polymeric new materials. *Geopolymer Institute*, *37*, 1633–1656.
- Davidovits, J. (2008). *Geopolymer Chemistry and Applications* (5th edition). Geopolymer Institute. <https://www.researchgate.net/publication/265076752>
- Davidovits, J., & Davidovics, M. (1991). Geopolymer: ultra-high temperature tooling material for the manufacture of advanced composites. *Geopolymer Tooling Material*, *36*, 1939–1949.
- Derakhshan, Z., Baghapour, M. A., Ranjbar, M., & Faramarzian, M. (2013). Adsorption of Methylene Blue Dye from Aqueous Solutions by Modified Pumice Stone: Kinetics and Equilibrium Studies. *Health Scope*, *2*(3), 136–144. <https://doi.org/10.17795/jhealthscope-12492>
- Díaz Fernández, M. C. (2016). *Desarrollo de matrices cerámicas y geopoliméricas como vías de inmovilización de polvos de acería. [Memoria de Tesis Doctoral presentada para optar al título de Doctor por la Universidad de Cantabria]*. Universidad de Cantabria - Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación.
- Duxson, P., Fernández-Jiménez, A., Provis, J. L., Lukey, G. C., Palomo, A., & Van Deventer, J. S. J. (2007). Geopolymer technology: The current state of the art. *Journal of Materials Science*, *42*(9), 2917–2933. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0637-z>
- Escolar González, A. (2018a). *Plomo, Arsénico, Cadmio y Mercurio: Efectos y estudios en Colombia*.

- Escolar González, A. (2018b). *Revisión Bibliográfica. Plomo, Arsénico, Cadmio y Mercurio: Efectos y estudios en Colombia*. Universidad de los Andes Facultad de Ingeniería Departamento de Ingeniería Civil y Ambiental.
- Faraldos, M., & Goberna, C. (2011). *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*. (2a. edición). Editorial CSIC Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- Galindo-Riaño M.D., Castellón L., González K., & García-Vargas M. (2003). Desarrollo y optimización de un método de digestión para la determinación de metales pesados en corales escleractíneos por Espectrometría de Absorción Atómica (EAA). *Ciencias Marinas*, 29, 413–425. <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=48029405>
- Gil, J. P., López-Zuleta, S., Quiroga-Mateus, R. Y., Benavides-Erazo, J., Chaali, N., & Bravo, D. (2022). Cadmium distribution in soils, soil litter and cacao beans: A case study from Colombia. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 19(4), 2455–2476. <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03299-x>
- González, C. P., Montaña, A. M., González, A. K., & Ríos, C. A. (2014). Synthesis and characterization of inorganic polymers from the alkali activation of an aluminosilicate. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 59(1). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/59/1/012001>
- González-García, D. M., Téllez-Jurado, L., Jiménez-Álvarez, F. J., & Balmori-Ramírez, H. (2017). Structural study of geopolymers obtained from alkali-activated natural pozzolan feldspars. *Ceramics International*, 43(2), 2606–2613. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.070>

- González-Romero, E., & García, J. (2019). *Electroanálisis simultáneo de Cu, Pb, Cd y Zn en muestras de agua de diferente procedencia Red Gallega de Bioremediación y Energía del Agua*. <https://www.researchgate.net/publication/339796753>
- Gonzalez-Romero, E., García, J., & Gonzalez-Costas, J. M. (2019). *Electroanálisis simultáneo de Cu, Pb, Cd y Zn en muestras de agua de diferente procedencia Red Gallega de Bioremediación y Energía del Agua* (M. M. Riádigos García & J. M. Torres Palenzuela, Eds.). <https://www.researchgate.net/publication/339796753>
- Grant Norton, M., & Provis, J. L. (2020). Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of Materials Science*, 55(28), 13487–13489. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04990-z>
- Grillo Garavito, J., Montaña Angarita, Á. M., & González Cuervo, C. P. (2019). *Remoción de cromo y cadmio en aguas residuales mediante materiales geopoliméricosa base de piedra pómez*. Universidad Industrial de Santander.
- Guzmán-Carrillo, H. R., Gasca-Tirado, J. R., López-Romero, J. M., Apátiga-Castro Luis, M., Rivera-Muñoz Eric, M., Pineda-Piñón, J., Pérez-Bueno, J. J., Feregrino-Montes, C., López-Naranjo, E. J., & Manzano-Ramírez, A. (2020). Encapsulation of toxic heavy metals from waste CRT using calcined kaolin base-geopolymer. *Materials Chemistry and Physics*, 257. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123745>
- Ibáñez Asensio, S., Moreno Ramón, H., & Blanquer Gisbert, J. M. (2011). *Estructura general de los silicatos*. Escuela Técnica Superior de Ingeniería Agronómica y del Medio Natural - Universidad Politécnica de Valencia.
- Instituto Colombiano de Normas Técnicas (ICONTEC). (1971). *Resistencia química de morteros* (Norma 489).

Instructivo de Lavado de Material de Vidrio y Plástico (2020).

International Center for Diffraction Data, I. (2004). *PDF-2. The master database of Chemical, Crystallographic, and X-ray powder diffraction data compiled and evaluated by the Joint Committee on Powder Diffraction Standards.*

Jiménez Tobón, C. S. (2015). Estado legal mundial del cadmio en cacao (*Theobroma cacao*): Fantasía o realidad. In *Junio de 2015* (Vol. 10, Issue 1).

Jin, H., Zhang, Y., Wang, Q., Chang, Q., & Li, C. (2021). Rapid removal of methylene blue and nickel ions and adsorption/desorption mechanism based on geopolymer adsorbent. *Colloids and Interface Science Communications*, 45. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2021.100551>

Kazak, O., Eker, Y. R., Akin, I., Bingol, H., & Tor, A. (2017). A novel red mud@sucrose based carbon composite: Preparation, characterization and its adsorption performance toward methylene blue in aqueous solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(3), 2639–2647. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.018>

Kumar, M., Das, N., Goswami, R., Sarma, K. P., Bhattacharya, P., & Ramanathan, A. L. (2016).

Coupling fractionation and batch desorption to understand arsenic and fluoride co-contamination in the aquifer system. *Chemosphere*, 164, 657–667.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.08.075>

Lahoti, M., Tan, K. H., & Yang, E. H. (2019). A critical review of geopolymer properties for structural fire-resistance applications. In *Construction and Building Materials* (Vol. 221, pp. 514–526). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.06.076>

Lata, S., Singh, P. K., & Samadder, S. R. (2014). Regeneration of adsorbents and recovery of heavy metals: A review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12(4), 1461–1478. <https://doi.org/10.1007/s13762-014-0714-9>

- Mackenzie, K. J. D., & Welter, M. (2014). Geopolymer (aluminosilicate) composites: Synthesis, properties and applications. In *Advances in Ceramic Matrix Composites* (pp. 445–470). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1533/9780857098825.3.445>
- Magdaleno López, C. (2015). *Residuos agroindustriales e industriales para la conformación de compuestos empleados como materiales de construcción*. Centro de investigación y desarrollo tecnológico en electroquímica, S.C.
- Mahmood, A., Noman, M. T., Pechočiaková, M., Amor, N., Petrů, M., Abdelkader, M., Militký, J., Sozcu, S., & Ul Hassan, S. Z. (2021). Geopolymers and fiber-reinforced concrete composites in civil engineering. In *Polymers* (Vol. 13, Issue 13). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/polym13132099>
- Maleki, A., Hajizadeh, Z., Sharifi, V., & Emdadi, Z. (2019). A green, porous and eco-friendly magnetic geopolymer adsorbent for heavy metals removal from aqueous solutions. *Journal of Cleaner Production*, 215, 1233–1245. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.084>
- Ministerio de Ambiente Vivienda y Desarrollo Territorial & Ministerio de Protección Social, Resolución 2115 (2007).
- Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, Resolución 0883 (2018). [chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcgclclefindmkaj/https://www.minambiente.gov.co/wp-content/uploads/2021/08/resolucion-0883-de-2018.pdf](https://efaidnbmnnnibpcajpcgclclefindmkaj/https://www.minambiente.gov.co/wp-content/uploads/2021/08/resolucion-0883-de-2018.pdf)
- Ministerio de Salud y Protección Social, Decreto 475 (1998).
- Ministerio de Salud y Protección Social, Resolución 4506, Pub. L. No. 4506 (2013).
- Ouattara, S., Sorgho, B., Sawadogo, M., Sawadogo, Y., Seynou, M., Blanchart, P., Gomina, M., & Zerbo, L. (2021). Development and Characterization of Geopolymers Based on a

Kaolinitic Clay. *Science Journal of Chemistry*, 9(6), 160.

<https://doi.org/10.11648/j.sjc.20210906.15>

Palomo, A., Fernández- Jiménez, A., & Criado, M. (2004). Geopolimeros: única base química diferente microestructura -- comparación de variables. *Mater Construcc*, 54.

<http://materconstrucc.revistas.csic.es>

Panda, L., Jena, S. K., Rath, S. S., & Misra, P. K. (2020). Heavy metal removal from water by adsorption using a low-cost geopolymer. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(19), 24284–24298. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08482-0>

Panda, L., Rath, S. S., Rao, D. S., Nayak, B. B., Das, B., & Misra, P. K. (2018). Thorough understanding of the kinetics and mechanism of heavy metal adsorption onto a pyrophyllite mine waste based geopolymer. *Journal of Molecular Liquids*, 263, 428–441.

<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.05.016>

Parra Ochoa, E. (2014). Aves silvestres como bioindicadores de contaminación ambiental y metales pesados. *Revista CES Salud Pública*, 5, 59–69.

Pérez García, A. (2020). *Estudio del estado del arte de las propiedades físicas y mecánicas de geopolímeros dopados con nanopartículas de óxido de grafeno*.

Ramírez, A. (2002). Toxicología del cadmio. Conceptos actuales para evaluar exposición ambiental u ocupacional con indicadores biológicos. *Red de Revistas Científicas de América Latina, El Caribe, España y Portugal*, 63, 51–64.

<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=37963107>

Rasaki, S. A., Bingxue, Z., Guarecuco, R., Thomas, T., & Minghui, Y. (2019). Geopolymer for use in heavy metals adsorption, and advanced oxidative processes: A critical review. In

*Journal of Cleaner Production* (Vol. 213, pp. 42–58). Elsevier Ltd.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.12.145>

Reyes, Y. C., Vergara, I., Torres, O. E., Díaz, M., & González, E. E. (2016). *Heavy metals contamination: implications for health and food safety*. 16, 66–77.

Rodríguez, E., Mejía De Gutiérrez, R., Bernal, S., & Gordillo, M. (2009). SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS INORGÁNICOS OBTENIDOS A PARTIR DE LA ACTIVACIÓN ALCALINA DE UN METACAOLIN DE ELEVADA PUREZA. In *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (Vol. 1, Issue 2).

[www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html](http://www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html)

Safari, Z., Kurda, R., Al-Hadad, B., Mahmood, F., & Tapan, M. (2020). Mechanical characteristics of pumice-based geopolymer paste. *Resources, Conservation and Recycling*, 162. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105055>

Sahin, A., Karsli, N. G., & Sinmazcelik, T. (2016). Comparison of the mechanical, thermomechanical, thermal, and morphological properties of pumice and calcium carbonate-filled poly (phenylene sulfide) composites. *Polymer Composites*, 37(11), 3160–3166. <https://doi.org/10.1002/pc.23513>

Salehi, A., & Najafi Kani, E. (2018). Green cylindrical mesoporous adsorbent based on alkali-activated phosphorous slag: synthesis, dye removal, and RSM modeling. *Adsorption*, 24(7), 647–666. <https://doi.org/10.1007/s10450-018-9972-z>

Schlumberger, C., & Thommes, M. (2021). Characterization of Hierarchically Ordered Porous Materials by Physisorption and Mercury Porosimetry — A Tutorial Review. In *Advanced Materials Interfaces* (Vol. 8, Issue 4). Wiley-VCH Verlag.

<https://doi.org/10.1002/admi.202002181>

- Silva Orozco, P. A. (2019). *Análisis comparativo de los niveles de cadmio en suelo Aquic Dystropepts, Fluventic Dystropepts y una pradera con pastura en reposo en la vereda rincón de Pompeya, Villavicencio, Meta*. UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS.
- Soares, P., Pinto, A. T., Ferreira, V. M., & Labrincha J. A. (2008). Geopolymerization of lightweight aggregate waste. *Materiales de Construcción*, 58, 23–34.
- Taki, K., Mukherjee, S., Patel, A. K., & Kumar, M. (2020). Reappraisal review on geopolymer: A new era of aluminosilicate binder for metal immobilization. In *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management* (Vol. 14). Elsevier B.V.  
<https://doi.org/10.1016/j.enmm.2020.100345>
- Torregroza-Espinosa, A. C., Martínez-Mera, E., Castañeda-Valbuena, D., González-Márquez, L. C., & Torres-Bejarano, F. (2018). Contamination Level and Spatial Distribution of Heavy Metals in Water and Sediments of El Guájaro Reservoir, Colombia. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 101(1), 61–67.  
<https://doi.org/10.1007/s00128-018-2365-x>
- Ukrainczyk, N., & Vogt, O. (2020). Geopolymer leaching in water and acetic acid. *RILEM Technical Letters*, 5, 163–173. <https://doi.org/10.21809/RILEMTECHLETT.2020.124>
- Vega, M. A., & Cabrera Maldonado, E. V. (2022). *Determinación de cadmio por espectroscopía de absorción atómica en suelos de cultivo de cacao, provenientes de la parroquia Convento, Chone-Manabí*. <https://www.researchgate.net/publication/363320625>
- Velázquez-Herrera, F. D., Sampieri, Á., Paredes-Carrera, P., & Fetter, G. (2022). Retention of liquid aromatic contaminants by hydrotalcites, derived mixed oxides, and reconstructed hydrotalcites. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 38, 1–10.  
<https://doi.org/10.20937/RICA.53995>

- Wong, J. K. H., Kok, S. T., & Wong, S. Y. (2020). Fibers, geopolymers, nano and alkali-activated materials for deep soil mix binders. *Civil Engineering Journal (Iran)*, 6(4), 830–847. <https://doi.org/10.28991/cej-2020-03091511>
- Yadollahi, M. M., Benli, A., & Demirboga, R. (2015). The effects of silica modulus and aging on compressive strength of pumice-based geopolymer composites. *Construction and Building Materials*, 94, 767–774. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.052>
- Yavuz, M., Gode, F., Pehlivan, E., Ozmert, S., & Sharma, Y. C. (2008). An economic removal of Cu<sup>2+</sup> and Cr<sup>3+</sup> on the new adsorbents: Pumice and polyacrylonitrile/pumice composite. *Chemical Engineering Journal*, 137(3), 453–461. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.04.030>
- Zhang, Y. J., Han, Z. C., He, P. Y., & Chen, H. (2020). Geopolymer-based catalysts for cost-effective environmental governance: A review based on source control and end-of-pipe treatment. In *Journal of Cleaner Production* (Vol. 263). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121556>

## Apéndices

### Apéndice A Piedra Pómez

Durante las erupciones volcánicas hay presencia de masa fundida y la cual sufre un enfriamiento rápido, durante este proceso diminutas células de aire atrapadas en grandes cantidades en el granito químicamente inerte forman vesículas selladas dentro del material endurecido (Yavuz et al., 2008), produciéndose por un lado, una fracción volátil (gases) segregada del magma y por otro una fracción lávica (liquida con gases disueltos) este material se desgasifica enfría y consolida con la atmósfera dando lugar a las rocas volcánicas (Álvarez-Galván, 2000). El resultado final de estos fenómenos naturales es un material ligero que se conoce como piedra pómez, su nombre es derivado del latín pumex, que significa espuma (Yavuz et al., 2008) y se define como una roca magmática, esponjosa, con numerosas cavidades, muy ligera, pudiendo flotar en agua, es decir, es un material piroclástico muy vesiculado (Yavuz et al., 2008; Álvarez Galván, 2000).

**Apéndice B Protocolo de limpieza del material para manipulación de metales pesados**

Parte importante previo al inicio de la metodología corresponde con el lavado del material. Se siguieron las indicaciones dadas en el instructivo de lavado de material de vidrio y plástico TP0215, el cual establece los lineamientos para la limpieza de material de vidrio de uso general (Pipetas, vasos, probetas, buretas, erlenmeyer, balones volumétricos y botellas plásticas, para toma de muestras preservadas con  $\text{HNO}_3$ ; en donde se realicen análisis tipo sulfatos, dureza, calcio, metales pesados (Pb, Cd, Ni, Cr, Cu, Zn, Al, Mn, Fe) y, el usado en las diversas técnicas, entre ellas, absorción atómica, para cumplir con los requisitos de la norma ISO/IEC/NTC 17025 y garantizar la calidad de los resultados generados. Para ello, todos los envases de vidrio ámbar utilizados para las pruebas cíclicas fueron debidamente lavados como lo describe el protocolo, el cual indica lavar primero el material con detergente neutro libre de fósforo, dejar de 30 a 60 minutos frotar el material con un churrusco y posteriormente enjuagar con abundante agua del grifo; dejar escurrir y a continuación sumergir el material en una solución de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) al 5% durante mínimo 30 minutos, finalmente, se enjuaga con agua destilada y se deja secar para posteriormente ser utilizado durante el tratamiento con metales pesados (INSTRUCTIVO DE LAVADO DE MATERIAL DE VIDRIO Y PLÁSTICO TP0215, 2020).

### **Apéndice C Determinación de cantidad de cadmio sobre la matriz Geopolimérica antes y después de la desorción.**

Una vez finalizada la parte experimental, para determinar de manera más directa la cantidad de metal soportado en el GPP- Cd, se realizó digestión a dichas muestras y posteriormente se determinó el porcentaje de cadmio mediante AA en el líquido filtrado, de esta manera, se puede identificar la consistencia entre estos y los resultados obtenidos de manera indirecta en el proceso de sorción.

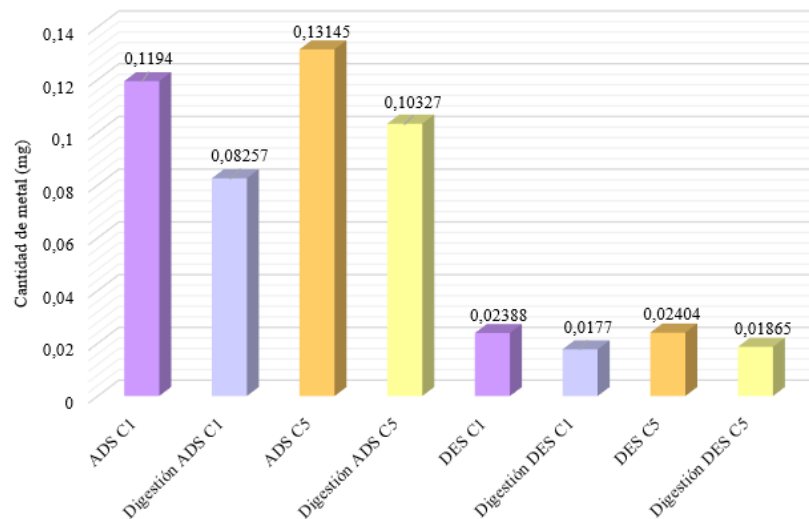
#### **Apéndice D Apéndice C.1 Digestión**

Los geopolímeros del ciclo 1 y 5, tanto adsorbido como desorbido fueron sometidos a un proceso de digestión mediante el uso de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ). Para ello, se tomaron 0,5 g de cada material en un Erlenmeyer de 50 mL a los cuales se les agregó gota a gota 3 mL de ( $\text{HNO}_3$ ), con agitación constante a 85 °C hasta evaporar todo el ácido, seguido a ello, la muestra se enfrió a temperatura ambiente, posteriormente se calentó a 85 °C, y se agregó gota a gota con agitación constante 1 mL de ácido hasta evaporación, este proceso se repitió 3 veces con cada muestra, finalmente se lavaron con agua tipo 1, se filtraron y aforaron en balones de 25 mL. Las muestras fueron medidas por AA para determinar, la cantidad de metal presente en el geopolímero (Galindo-Riaño M.D. et al., 2003).

#### **Apéndice E Apéndice C.2 Procentaje de cadmio**

Para determinar la cantidad de cadmio sobre el GPP se usó la ecuación 3. Donde  $C_o$  es la concentración inicial estimada sobre el GPP-Cd (mg/L) y  $C_e$  es la concentración en la solución después de la digestión, valores que se establecen mediante AA.

La figura B1 muestra las cantidades de cadmio presente en el GPP antes y después de la digestión para los materiales adsorbidos y desorbidos del ciclo 1 y ciclo 5.



*Nota.* 0,5 gramos de GPP en (HNO<sub>3</sub>) al 65%

En la gráfica B1, los datos de ADS C1, ADS C5, DES C1 y DES C5 hacen referencia a la cantidad de cadmio presente en cada material geopolimérico antes de hacer la digestión, los cuales, fueron determinados de forma indirecta mediante AA. A la derecha de cada barra mencionada, se encuentran Digestión ADS C1, Digestión ADS C5, Digestión DES C1, Digestión DES C5, las cuales representan la cantidad de metal contaminante que liberaron las muestras geopoliméricas, y que fueron determinadas por AA, en el lixiviado después de realizar la digestión. Para el caso de adsorción del ciclo 1, antes de la digestión (ADS C1), el material contenía 0,119 mg de cadmio y después de la digestión (Digestión ADS C1) se determinó en el lixiviado 0,082 mg de cadmio, por lo cual, el porcentaje determinado en digestión alcanzó el 69%, y para desorción ciclo 1, la Digestión DES C1 alcanzó el 74,4% del valor inicial que contenía el material DES C1; así mismo para el ciclo 5, la Digestión ADS C5 fue de 78,5% del valor contenido en ADS C5, y por último, la Digestión DES C5 fue de 77,5% del valor inicial de DES C5, cabe aclarar que, aunque la cantidad de metal determinada en el lixiviado de la digestión no es equivalente a la que se había determinado sobre el material durante el tratamiento cíclico, sus porcentajes fueron muy altos,

además, solo se realizó una digestión con el fin de comprobar la presencia de este metal sobre la matriz geopolimérica.

**Apéndice F Difracción de rayos X (DRX)**

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética invisible muy energética y penetrante y no se desvían mediante campos magnéticos o eléctricos y se propagan en línea recta. La difracción de rayos X es una técnica analítica no destructiva, que consiste en la colisión de una partícula acelerada contra un átomo, la energía es absorbida por este átomo, y los electrones de las capas internas son desplazados generando una vacante en la estructura electrónica del átomo, por tanto se encuentra en un estado de energía elevado y tiende a volver a su estado de mínima energía, para ellos, un electrón externo ocupa la vacante y el átomo emite un fotón de rayos x característico del átomo del que procede. La nueva vacante generada puede rellenarse por otro electrón aún más externo y emite un fotón de menor energía. Este proceso se da sucesivamente hasta completar la última vacante del electrón y el átomo regresa a su estado de mínima energía. (Faraldos & Goberna, 2011)

**Apéndice G Fluorescencia de rayos X (FRX)**

La fluorescencia de rayos x consiste en la excitación del analito mediante una fuente muy energética como rayos X, cuando las especies se relajan al estado fundamental, liberan su exceso de energía en forma de fotones, los cuales tienen menor energía que los absorbidos. (Faraldos & Goberna, 2011)

**Apéndice H Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)**

La espectroscopía infrarroja estudia la interacción entre la materia y la radiación infrarroja que se subdivide en infrarrojo cercano (NIR), infrarrojo medio (MIR) e infrarrojo lejano (FIR), la espectroscopia infrarroja es sensible a la presencia de grupos funcionales en una molécula, como son un hidróxido (OH), un carbonilo (C=O) entre muchos otros, esta técnica permite identificar especies químicas a través de la determinación de la frecuencia a la que los grupos funcionales presentan absorción en el espectro IR. Además, permite analizar cualquier estado de agregación, sólido, líquido o gaseoso, es una técnica sencilla, rápida y de alta sensibilidad (Faraldos & Goberna, 2011).

## **Apéndice I Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de dispersión de Rayos X (EDS)**

La microscopía electrónica es una técnica que permite obtener información local de alta resolución de la superficie de una muestra utilizando interacciones electrón materia. El sistema de formación de una imagen en microscopía electrónica de barrido está basado en el sistema óptico de reflexión, donde un haz pasa a través de lentes y luego sobre la muestra haciendo un barrido mientras que un detector cuenta el número de electrones secundarios emitidos por cada punto de la superficie (Faraldos & Goberna, 2011).

En cuanto a la distribución elemental dentro de la muestra, el microscopio electrónico tiene la facultad de poder concentrar de forma controlada un haz de electrones de alta energía sobre una zona determinada de la muestra, lo que provoca una serie de tránsitos electrónicos entre diferentes niveles de energía. El ion excitado se relaja a su estado inicial por la transferencia de un electrón de un orbital exterior a una capa interior, lo que da lugar a la emisión de rayos X, para llevar a cabo el análisis composicional del material, es necesario un detector EDX acoplado al microscopio, el cual caracteriza los fotones de rayos X según sus energías incidentes (Faraldos & Goberna, 2011).

## **Apéndice J Área superficial mediante el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) y la distribución de tamaño de poro**

La medida de adsorción de gases y vapores de uno o más componentes en la capa interfacial puede dar información sobre el área superficial y la estructura porosa de un sólido. El sólido se conoce como adsorbente, la fase gas como absorbible y las especies adsorbidas como adsorbato, en este caso, el fenómeno de adsorción física o fisisorción requiere solo de las fuerzas de dispersivas de atracción entre las especies adsorbidas y los átomos o iones superficiales del sólido. El área superficial del sólido se obtiene multiplicando el valor del número de moléculas necesarias para formar la monocapa por el área de una molécula de adsorbato, la forma más común de calcular el área superficial a partir de la isoterma de adsorción de gases es hallar el valor de la monocapa a partir de la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET), esta descripción se basa en la teoría de modelo de monocapa con extensión hasta la adsorción en multicapa (Faraldos & Goberna, 2011).

**Apéndice K Espectroscopía de absorción atómica (AAS)**

La espectroscopía de absorción atómica se basa en la absorción de radiación por átomos libres en estado fundamental, por ello es importante la disolución o presencia en la forma adecuada de los elementos para ser transportados a la llama donde se romperán los enlaces quedando como átomos libres. La longitud de onda de la radiación absorbida es específica para cada elemento, lo que permite la identificación, mientras que, la intensidad de la radiación a esa longitud de onda es proporcional a la cae en la muestra.(Faraldos & Goberna, 2011)

### Apéndice L Diagrama de Pourbaix

Los diagramas de Pourbaix son unas representaciones gráficas que muestran las áreas de predominancia de cada una de las formas en las que se puede presentar las especies de un sistema redox (considerando todos los estados de oxidación de las especies metálicas) en función del

