

**ESTUDIO DE ESTABILIZACIÓN TÉRMICA DE Ni, Zn y Cu EN EL SISTEMA
SiO₂-Al₂O₃ A PARTIR DE ARCILLA BENTONÍTICA MODIFICADA**

ADRIANA XIMENA CAMACHO SERRANO
JORGE ISAIAS GUANUMEN ALMANZA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICO QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA METALURGICA
BUCARAMANGA

2011

**ESTUDIO DE ESTABILIZACIÓN TÉRMICA DE Ni, Zn y Cu EN EL SISTEMA
SiO₂-Al₂O₃ A PARTIR DE ARCILLA BENTONÍTICA MODIFICADA**

ADRIANA XIMENA CAMACHO SERRANO
JORGE ISAIAS GUANUMEN ALMANZA

Trabajo De Grado para optar al título de
Ingeniero Metalúrgico

Director,
Profesor Gustavo Neira Arenas, Ph.D.
Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICO QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA METALURGICA
BUCARAMANGA

2011

A DIOS, por hacerme privilegiada en todos los aspectos de la vida.

A JESÚS ANTONIO CAMACHO, mi PADRE, mi ejemplo a seguir y mi mayor motivación.

A mi MADRE ANA CELIA SERRANO pues ella es la que con esmero ha guiado nuestra familia

A mis hermanas CARLA y LAURA, mis dos orgullos y mi constante compañía.

A DIANA, ADRIANA y JORGE, por ser mis amigos del alma, mis fuentes de fortaleza en los momentos duros y por brindarme razones para creer en la vida.

A mis compañeros de carrera, porque juntos emprendimos este reto, tanto a nivel profesional como personal.

XIMENA

A Dios por llenarme de sabiduría, fortaleza e iluminar mi vida con hermosas bendiciones.

A mi madre arquitecta de todo lo que soy, por su apoyo incondicional, cariño y ternura.

A mi padre por su ejemplo de responsabilidad y persistencia en toda circunstancia.

A mi abuelita por alentarme a ser cada día mejor.

A Martha, por su amor, su compañía e inagotable confianza en mí.

A mis amigos y profesores, por brindarme su compañía y apoyo en este proceso de formación.

A todos ellos por creer en mí...

JORGE

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos:

Al director de proyecto, Doctor GUSTAVO NEIRA ARENAS, por su orientación y colaboración constante en la realización de este trabajo.

Al Grupo de Investigación en Minerales, Biohidrometalúrgia y Ambiente (GIMBA) por el apoyo económico en esta investigación.

A las ingenieras Sandra Liliana Mesa y Andreina Aguilar, miembros del GIMBA, por su instrucción en los procesos de laboratorio.

A los técnicos de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica, Mario Navarrete, Ambrosio Carrillo y Javier Gaitán por la ayuda brindada.

CONTENIDO

	pág
INTRODUCCIÓN.....	20
OBJETIVOS.....	22
1. MARCO TEÓRICO.....	23
1.1 CARACTERÍSTICAS DE LOS MINERALES DE ARCILLA	23
1.2 COMPORTAMIENTO TÉRMICO DEL SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	25
1.3 INERTIZACIÓN DE RESIDUOS.....	26
1.3.1 Estabilización del residuo:.....	26
1.3.2 Solidificación del residuo:.....	27
1.4 MECANISMOS DE TRANSFORMACIÓN DE LOS RESIDUOS INORGÁNICOS	27
1.4.1 Macroencapsulación	27
1.4.2 Microencapsulación.....	28
1.4.3 Detoxificación	28
1.4.4 Vitrificación	28
1.5 CERAMIZACIÓN Y ENCAPSULACIÓN	29
1.5.1 Mecanismo de Ceramización	29
1.5.2 Reacciones fisicoquímicas desarrolladas durante la cocción cerámica	30
1.6 TEST DE LIXIVIABILIDAD TCLP (TOXICITY CHARACTERISTIC LEACHING PROCEDURE).....	31

2. DISEÑO METODOLÓGICO	33
2.1 MODIFICACIÓN DE LA ARCILLA NATURAL CON DODECIL-SULFATO DE SODIO (SDS).....	33
2.2 ADSORCIÓN DE LOS IONES Ni ⁺² , Cu ⁺² y Zn ⁺² SOBRE LA ARCILLA MODIFICADA	34
2.3 TRATAMIENTO TÉRMICO DE LA ARCILLA CARGADA	35
2.4 CARACTERIZACIÓN DE LA ARCILLA CARGADA CON IONES Ni ⁺² , Cu ⁺² y Zn ⁺²	36
2.4.1 Caracterización Mineralógica.	36
2.4.2 Caracterización Fisicoquímica.....	36
2.5 EVALUACIÓN DE ESTABILIDAD DE LA ARCILLA TRATADA TÉRMICAMENTE EN MEDIO ACUOSO	37
2.5.1 Ensayos preliminares	37
2.5.2 Proceso de extracción.....	37
2.5.3 Análisis químico	38
2.6 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL TRATADO TÉRMICAMENTE	38
3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	39
3.1 CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA Y MINERALÓGICA DE LA ARCILLA CARGADA CON IONES Ni ⁺² , Cu ⁺² Y Zn ⁺²	39
3.1.1 Espectroscopía de Infrarrojo	39
3.1.2 Humedad.....	40
3.1.3 Difracción de Rayos X.....	40
3.2 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL TRATADO TÉRMICAMENTE	41
3.2.1 Resultados del análisis por Difracción de rayos X.....	42

3.2.1.1	Muestras tratadas en atmósfera oxidante	42
3.2.1.2	Muestras tratadas en atmósfera inerte.....	43
3.2.2	Resultados del análisis por Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier	46
3.3	EVALUACIÓN DE ESTABILIDAD DE LA ARCILLA TRATADA TÉRMICAMENTE EN MEDIO ACUOSO	51
3.3.1	Retención de metales en muestras tratadas térmicamente con atmósfera oxidante.	53
3.3.2	Retención de metales en tratamientos térmicos con atmósfera inerte.	58
3.3.3	Comparación de las concentraciones de los extractos con la normatividad colombiana.....	63
4.	CONCLUSIONES.....	69
	BIBLIOGRAFÍA.....	72
	ANEXOS.....	75

LISTA DE TABLAS

pág

Tabla 1. Comportamiento térmico del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	25
Tabla 2. Parámetros de modificación	34
Tabla 3. Parámetros de adsorción.....	35
Tabla 4. Fases presentes de acuerdo con atmósfera y temperatura de tratamiento térmico	45
Tabla 5. Porcentaje de adsorción de cada metal en la arcilla modificada con SDS	52

LISTA DE FIGURAS

	pág
Figura 1. Estructura de un mineral de arcilla tipo 2:1.....	23
Figura 2. Encapsulación vs ceramización y vitrificación.....	29
Figura 3. Espectro de IR arcilla sin tratamiento térmico	39
Figura 4. Difractograma arcilla cargada con iones Ni^{+2} , Cu^{+2} y Zn^{+2}	41
Figura 5. Superposición espectros IR arcilla cargada sin tratamiento térmico y arcilla tratada a 200°C durante 1 hora con atmósfera inerte.....	47
Figura 6. Superposición de espectros IR arcilla cargada sin tratamiento térmico y arcilla tratada térmicamente a 600°C durante 1 hora en atmósfera oxidante.	48
Figura 7. Superposición espectros arcilla cargada sin tratamiento térmico y arcilla tratada térmicamente a 600 °C durante una hora en atmósfera inerte.	49
Figura 8. Superposición espectros IR arcilla cargada sin tratamiento térmico y arcilla tratada térmicamente a 900 °C durante tres horas en atmósfera inerte.	50
Figura 9. Superposición espectros IR arcilla cargada sin tratamiento térmico y arcilla tratada térmicamente a 1100 °C durante tres horas en atmósfera inerte. ...	51

Figura 10. Porcentaje de retención de Zn en atmósfera oxidante con diferentes tratamientos térmicos.....	53
Figura 11. Porcentaje de retención de Ni en atmósfera oxidante sobre arcilla con diferentes tratamientos térmicos.	56
Figura 12. Porcentaje de retención de Cu en atmósfera oxidante sobre arcilla con diferentes tratamientos térmicos.	57
Figura 13. Porcentaje de retención de Zn en atmósfera inerte de N ₂ con diferentes tratamientos térmicos.....	58
Figura 14. Porcentaje de retención de Ni en atmósfera controlada-N ₂ con diferentes tratamientos térmicos.	61
Figura 15. Porcentaje de retención de Cu en atmósfera controlada-N ₂ con diferentes tratamientos térmicos.	62
Figura 16. Concentración de Zn en el fluido de extracción para diferentes tratamientos térmicos en atmósfera oxidante	64
Figura 17. Concentración de Ni en el fluido de extracción para diferentes tratamientos térmicos en atmósfera oxidante.	64
Figura 18. Concentración de Cu en el fluido de extracción para diferentes tratamientos térmicos en atmósfera oxidante.	65

Figura 19. Concentración de Zn en el fluido de extracción para diferentes tratamientos térmicos en atmósfera inerte.....65

Figura 20. Concentración de Ni en el fluido de extracción para diferentes tratamientos térmicos en atmósfera inerte.....66

Figura 21. Concentración de Cu en el fluido de extracción para diferentes tratamientos térmicos en atmósfera inerte.....66

LISTA DE ANEXOS

pág

ANEXO A. DIFRACTOGRAMAS MUESTRAS TRATADAS TÉRMICAMENTE EN ATMÓSFERA OXIDANTE	75
ANEXO B. DIFRACTOGRAMAS MUESTRAS TRATADAS TÉRMICAMENTE EN ATMÓSFERA INERTE	81
ANEXO C. ESPECTROS IR MUESTRAS TRATADAS TÉRMICAMENTE EN ATMÓSFERA OXIDANTE	84
ANEXO D. ESPECTROS IR MUESTRAS TRATADAS TÉRMICAMENTE EN ATMÓSFERA INERTE	90
ANEXO E. CONCENTRACIONES DE Cu, Ni y ZN EN LOS EXTRACTOS OBTENIDOS POR EL ENSAYO TCLP.....	96
ANEXO F. DISPOSICIONES LEGALES PARA VERTIMIENTOS EN COLOMBIA	99
ANEXO G. DISPOSICIONES DE CALIDAD DE AGUA POTABLE	100

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO DE ESTABILIZACIÓN TÉRMICA DE Ni, Zn y Cu EN EL SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ A PARTIR DE ARCILLA BENTONÍTICA MODIFICADA*

AUTORES: CAMACHO SERRANO, Adriana Ximena
GUANUMEN ALMANZA, Jorge Isaías**

PALABRAS CLAVE: Arcilla, bentonita, retención, tratamiento térmico, cobre, níquel, zinc, TCLP

DESCRIPCIÓN: En el presente trabajo se estudió la estabilización térmica de iones Cu^{+2} , Ni^{+2} y Zn^{+2} adsorbidos sobre una arcilla sódica montmorillonítica proveniente del Valle del Cauca (Colombia) modificada con dodecil-sulfato de sodio (SDS). Dicho estudio se realizó aplicando tratamientos térmicos, sobre la arcilla cargada con los iones metálicos, a temperaturas de 200, 600, 900 y 1100°C, con una, dos y tres horas de permanencia, y con dos atmósferas, una oxidante y otra inerte de N_2 . Con el fin de determinar la eficacia de los tratamientos térmicos en cuanto a la estabilidad en medio acuoso, se sometió el material tratado térmicamente al test de lixiviabilidad TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) de la EPA y, para de determinar el efecto del tratamiento sobre las fases presentes y la estructura, se caracterizó el material tratado térmicamente por FT-IR y DRX. Se comprobó que el aumento de la temperatura, en ambas atmósferas de tratamiento, aumenta la estabilidad de los iones metálicos adsorbidos sobre la arcilla, y que la estabilidad de los iones es mayor en las muestras tratadas en atmósfera oxidante para todas las temperaturas de tratamiento. El test de lixiviabilidad TCLP reveló que se pueden obtener retenciones de los metales de hasta el 99% con los tratamientos realizados a 1100°C en atmósfera oxidante.

* Proyecto de grado

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica. Director: GUSTAVO NEIRA ARENAS, PhD.

SUMMARY

TITLE: STUDY OF THERMAL STABILIZATION OF Ni, Cu AND Zn IN THE SYSTEM $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ STARTING OF MODIFIED BENTONITIC CLAY *

AUTHORS: CAMACHO SERRANO, Adriana Ximena
GUANUMEN ALMANZA, Jorge Isaías**

KEYWORDS: clay, bentonite, retention, heat treatment, copper, nickel, zinc, TCLP.

DESCRIPTION: In this work, the thermal stability of Cu^{+2} , Ni^{+2} and Zn^{+2} ions adsorbed on a sodium montmorillonite clay from the Valle del Cauca (Colombia) modified with sodium dodecyl sulfate (SDS), was studied. This study was performed by applying heat treatments on the clay loaded with metal ions, at temperatures of 200, 600, 900 and 1100 ° C, with one, two and three hours of stay, and two atmospheres: one oxidant and other inert of N_2 . To determine the effectiveness of thermal treatments in terms of stability in aqueous medium, the heat-treated material was subjected to the TCLP leachability test (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) of the EPA and the heat treated material was characterized by FT-IR and XRD to determine the effect of treatment on the actual phases and structure. It was found that increasing the temperature in both atmospheres of treatment, increases the stability of the metal ions adsorbed on the clay, and that the stability of the ions is higher in the samples treated in an oxidizing atmosphere for all treatment temperatures. TCLP leachability test revealed that metal retention can be obtained up to 99% in the treatments carried out at 1100 ° C under oxidizing atmosphere.

* B. Sc. Thesis

** Physical-Chemical Engineerings Faculty. Metallurgical Engineering School. Director: GUSTAVO NEIRA ARENAS, PhD.

INTRODUCCIÓN

El creciente interés por el medio ambiente ha llevado al hombre a buscar soluciones prácticas y económicas que faciliten el manejo de los residuos industriales. En procesos en los que se requiere la eliminación de contaminantes se han empleado métodos como precipitación química, intercambio iónico, adsorción con carbón activado, entre otras [4], que en ocasiones no resultan convenientes técnica y económicamente. Uno de los últimos avances en este ámbito ha sido el uso de materiales arcillosos, que por su gran capacidad adsorbente y bajo costo, se muestran útiles en el tratamiento de efluentes industriales contaminados con metales. Este tema ha tenido buenos logros en estudios anteriores, orientados a mejorar la capacidad de adsorción sobre minerales de bentonita colombiana, lográndose la eliminación de iones Ni^{+2} , Cu^{+2} y Zn^{+2} de efluentes industriales [1,22].

El material obtenido en procesos en que se utiliza arcilla como adsorbente, es decir, arcilla que queda cargada con iones metálicos, puede resultar inestable, dado que la movilidad de los metales adsorbidos depende de pHs y condiciones específicas, siendo difícil su disposición a largo plazo debido al riesgo de desorción de metales, pues en caso de existir lixiviación se podría dar origen a contaminación de acuíferos circundantes. Para evitar estos inconvenientes, se hace necesario lograr cierto grado de estabilización en los materiales cargados, que asegure una liberación de metales nula, o al menos mínima, pero dentro de los límites establecidos por las normas legales.

Procesos en los que se utiliza cemento, cal y material puzolánico, como sorción, microencapsulación, macroencapsulación, vitrificación, incineración, oxidación supercrítica en medio acuoso, pirólisis y termólisis, son algunos de los métodos de estabilización utilizados frecuentemente en el tratamiento de los residuos

industriales [14]. No obstante, estos métodos poseen una efectividad que depende de las características químicas y físicas del residuo y de las reacciones que tengan lugar en el proceso.

Hasta el momento, las arcillas han demostrado poseer una gran capacidad de adsorción para diferentes metales disueltos [1, 2, 21], logrando cumplir con la normatividad ambiental.

En el presente trabajo se utilizó arcilla bentonítica tipo montmorillonita, modificada con dodecil-sulfato de sodio para mejorar su capacidad de intercambio iónico, la cual fue cargada con cationes de Ni^{+2} , Cu^{+2} y Zn^{+2} a partir de una solución acuosa sintética. Este material fue empleado para realizar el presente estudio de estabilización térmica a fin de inmovilizar los iones adsorbidos en su matriz, y así prevenir su redisolución al entrar en contacto con un medio acuoso. Se realizaron tratamientos térmicos usando tanto atmósfera oxidante como controlada con N_2 , a diferentes temperaturas y con distintos tiempos de sostenimiento. Los efectos sobre el material se evaluaron por DRX y FT-IR, y su grado de estabilización se determinó mediante el test de lixiviabilidad TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) [13] de la EPA, para comparar las concentraciones de los extractos con las disposiciones legales de vertimientos en Colombia. A largo plazo, los resultados de este proyecto podrían ser aplicados también a la inertización de otros materiales de naturaleza similar.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

- Determinar la posibilidad de lograr la estabilización térmica de iones Ni, Zn y Cu adsorbidos sobre arcilla bentonítica modificada con dodecil-sulfato de sodio.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Establecer un tratamiento térmico para lograr la inmovilización de iones Ni, Zn y Cu adsorbidos sobre arcilla bentonítica en una matriz de $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$.
- Identificar las fases presentes como producto del tratamiento térmico aplicado a la arcilla.
- Evaluar la estabilidad en medio acuoso del material tratado térmicamente con relación a la liberación de Ni, Zn y Cu.

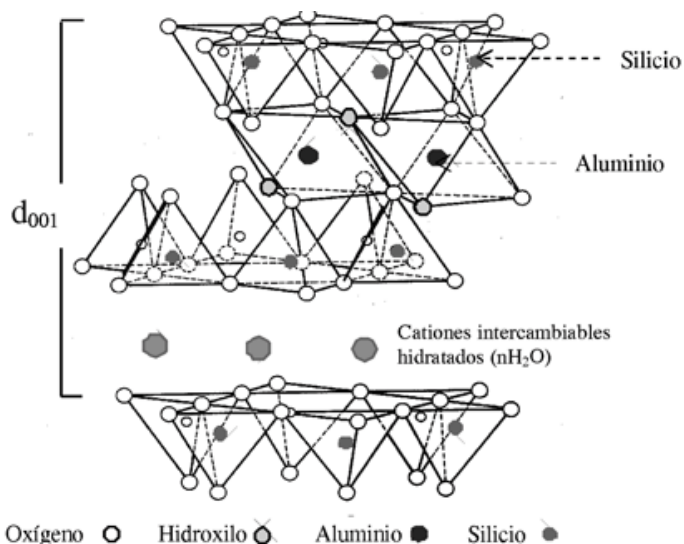
1. MARCO TEÓRICO

1.1 CARACTERÍSTICAS DE LOS MINERALES DE ARCILLA

En general, se conoce como arcilla a las fracciones de mineral con un tamaño de partícula menor a $2\mu\text{m}$ que se originan por procesos de meteorización de rocas, que pueden contener minerales de arcilla como montmorillonita, vermiculita, caolinita, illita, etc., óxidos e hidróxidos, tectosilicatos, entre otros [7]. Las arcillas bentoníticas están dominadas por minerales del grupo de las esmectitas, en su mayor parte por montmorillonita, de las que son más comunes las sódicas y las cálcicas.

La formación laminar de la bentonita corresponde al tipo 2:1 en la que dos capas tetraédricas de silicato (T) están unidas a una central octaédrica de alúmina (O). En la Figura 1 se muestra la representación de la estructura de una arcilla tipo 2:1.

Figura 1. Estructura de un mineral de arcilla tipo 2:1.



Fuente: SÍNTESIS DE MATERIALES MICROCOMPUESTOS DE POLIANILINA/ARCILLA: CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE SU ACTIVIDAD COMO AGENTES ANTICORROSIVOS. Jennifer Rodríguez C., José Carriazo, Piedad Corredor, Rafael Molina, Sonia Moreno [7].

La carga neta negativa (carga interlamina) de las capas 2:1 (TOT), con sustituciones isomórficas predominantes de Al^{+3} o Mg^{+2} en las láminas octaédricas y Si^{+4} en las tetraédricas, es balanceada por cationes de intercambio tales como Na^{+1} y Ca^{+2} localizados entre las capas y alrededor de los bordes. Una característica importante es que los iones que sustituyen al Si^{+4} en la capa tetraédrica y al Al^{+3} en la capa octaédrica deben poseer un radio adecuado para poder hacer parte de la estructura.

Las arcillas son materiales ampliamente disponibles en la naturaleza y se caracterizan por poseer una acidez-basicidad variable y gran capacidad de intercambio iónico, por lo que en los espaciamentos interlaminares se pueden insertar especies voluminosas orgánicas e inorgánicas. Otras aplicaciones importantes de la arcilla se dan en procesos de catálisis, fabricación de pinturas, detergentes y lubricantes, elaboración de productos farmacéuticos y de belleza.

Precisamente, las características de interés industrial de la bentonita son su gran superficie específica, la capacidad para formar geles con agua, su alta carga laminar, su alta capacidad de intercambio iónico, su alta capacidad de hinchamiento y su interacción con compuestos orgánicos [20].

La revisión bibliográfica realizada muestra un incremento reciente en los estudios hechos acerca del aprovechamiento de las características adsorbentes de la arcilla [1, 21, 22, 23], pero poco se ha investigado acerca de su estabilidad. Las arcillas, especialmente las bentonitas, poseen propiedades físico-químicas ampliamente beneficiosas en el tratamiento de efluentes industriales cargados con iones metálicos, lo que hace importante examinar la posibilidad de estabilizar estos materiales con el fin de que su aplicación en este campo sea favorable a nivel económico y ambiental. La inertización de estos residuos por medio de un tratamiento térmico afecta en gran magnitud propiedades físico-químicas tales como plasticidad, cohesión, resistencia a la compresión y a la tracción, capacidad

de intercambio iónico, tamaño de partícula, capacidad de adsorción porosidad y acidez superficial [18].

1.2 COMPORTAMIENTO TÉRMICO DEL SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

En la Tabla 1 se observan las transformaciones del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ debido al aumento de la temperatura [16].

Tabla 1. Comportamiento térmico del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

TEMPERATURA	REACCIONES
Hasta 200°C	Eliminación de la humedad residual que contiene aún después del secado, especialmente el agua interlaminar alojada entre los planos moleculares de la sustancia arcillosa
De 200 a 350°C	No se producen variaciones químicas o estructurales significativas.
De 350°C a 700°C	La sustancia orgánica se quema y se volatiliza. Simultáneamente, con unos 50°C de retardo, sobreviene la eliminación del agua de combinación, descomponiéndose la arcilla en metacaolín o caolín deshidratado.
De 700°C a 900°C	El metacaolín tiende a desprender alúmina y (forma cristalina intermedia del óxido) quedando libre la sílice.
De 900°C a 1000°C	Se tienen dos reacciones: La primera debida a la transformación de la alúmina y en alúmina α . La segunda es generada por la combinación de la alúmina con la sílice, según la reacción: $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$. De los silicatos de composición química general $\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ se conocen en la naturaleza tres variedades alotrópicas la sillimanita que es la más estable, la andalucita y la distena que es la menos estable.
Por encima de los 1000°C	El silicato $\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ se enriquece en alúmina y tiende a transformarse en mullita $3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$. Sin embargo la transformación no es propiamente regular, sino que está

Tabla 1. (continuación)

TEMPERATURA	REACCIONES
Por encima de los 1000°C	subordinada al tiempo de permanencia al fuego y a la presencia de materiales extraños y fundentes.
Fusión	El punto de fusión de la sustancia arcillosa es de 1780°C, de la sillimanita 1880°C y de la mullita 1930°C. Sin embargo el contenido de impurezas en forma de óxidos extraños tales como el FeO, el MgO, el CaO, el MnO y el TiO ₂ hace que la temperatura de fusión del material disminuya.

1.3 INERTIZACIÓN DE RESIDUOS

La inertización puede definirse como la técnica a través de la cual puede transformarse un residuo peligroso en un residuo inerte; entendiéndose por tal, el residuo que no experimente transformaciones físicas, químicas, o biológicas significativas [19].

Dentro de la jerarquía de gestión de residuos, la inertización puede catalogarse como un procedimiento de valorización, puesto que en determinadas situaciones permite el aprovechamiento de los residuos en diversas aplicaciones, sin embargo, en la mayoría de los casos se utiliza como técnica de tratamiento de los residuos, antes de ser eliminados vía confinamiento en vertederos industriales y de co-disposición [19].

La inertización engloba dos operaciones:

1.3.1 Estabilización del residuo: Este proceso utiliza una serie de métodos para reducir la naturaleza peligrosa del residuo, minimizando la velocidad de migración de los contaminantes al medio ambiente y reduciendo la toxicidad de sus

componentes. La estabilización se puede realizar con técnicas que mejoren el manejo y las características físicas del residuo como la vitrificación, disminuyendo la superficie a través de la cual puede tener lugar la transferencia o pérdida de contaminantes como es el caso de la micro y macroencapsulación, limitando la solubilidad de cualquier contaminante presente en el residuo como en técnicas en las que se utilizan cal y material puzolánico, o reduciendo la toxicidad de los contaminantes como en procesos de oxidación supercrítica en medio acuoso [6].

1.3.2 Solidificación del residuo: Se realiza con la intención de aumentar la resistencia del residuo y disminuir su compresibilidad y permeabilidad.

1.4 MECANISMOS DE TRANSFORMACIÓN DE LOS RESIDUOS INORGÁNICOS

Los residuos experimentan diferentes transformaciones físicas y químicas en función de su naturaleza y de la tecnología aplicada. Estas transformaciones se llevan a cabo a través de uno o varios de los siguientes mecanismos:

1.4.1 Macroencapsulación. Proceso por el cual los constituyentes del residuo quedan atrapados físicamente en una matriz estructural de mayor tamaño, es decir, los constituyentes del residuo se retienen en los poros del material estabilizante, pero si se produce una degradación física (descomposición) del material estabilizado, incluso si es en partículas de gran tamaño, los compuestos atrapados quedan libres para migrar. La masa estabilizada puede descomponerse con el tiempo debido a las tensiones medioambientales (ciclos de humectación, desecación, deshielo, penetración de fluidos de percolación y tensiones físicas de carga), por tanto los contaminantes estabilizados únicamente por macroencapsulación pueden retornar al medio ambiente si no se conserva la integridad de la masa [19].

1.4.2 Microencapsulación. En la microencapsulación, los constituyentes del residuo quedan atrapados en el interior de la estructura cristalina de la matriz solidificada a nivel microscópico. Como resultado, incluso si los materiales estabilizados se degradan a partículas de tamaño relativamente pequeño, la mayor parte del residuo peligroso permanece atrapado. Sin embargo, al igual que ocurre con la macroencapsulación, al no estar el residuo ligado químicamente, la velocidad de liberación del contaminante de la masa estabilizada puede aumentar al disminuir el tamaño de partícula y quedar expuesta a una superficie mayor [19].

1.4.3 Detoxificación. Algunas de las reacciones químicas que suceden durante el proceso de estabilización pueden dar lugar a un residuo de menor toxicidad la cual es entendida como cualquier mecanismo que modifica un constituyente químico en otro (u otra forma del constituyente) no tóxico o menos tóxico. Un ejemplo de esto es la reducción de cromo en estado de valencia +6 a cromo con valencia +3 (que tiene una menor solubilidad y toxicidad) durante la inertización con materiales tipo cemento.

1.4.4 Vitrificación. Los residuos inorgánicos quedan insertos en una matriz vítrea formando parte de ella y los diversos óxidos establecen enlaces que constituyen la esencia de la naturaleza vítrea. Cuanto más resistentes sean estos enlaces, más resistencia a la lixiviación presentará el vitrificado. Con las nuevas tecnologías en inertización se han encontrado otros mecanismos de transformación de los residuos, tal como sucede en la inertización de residuos que contienen metales pesados con bacterias sulfatoreductoras[†], el tratamiento con plasma de residuos inorgánicos, o el tratamiento de residuos inorgánicos con radiación de microondas [19].

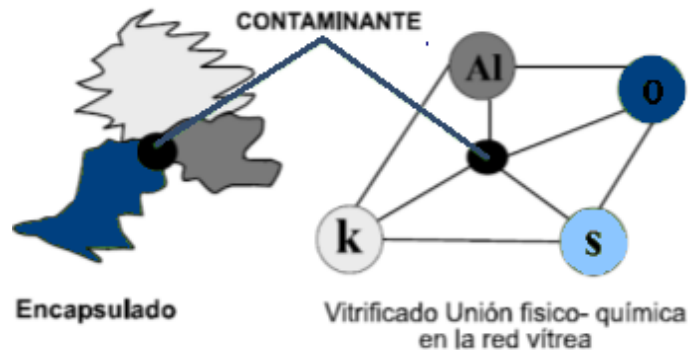
[†] Giuseppe Luchese, Monterotondo; Andrea Robertiello, Roma; Giuseppe Scolla, Vicobaro, toda Italia; 1997

1.5 CERAMIZACIÓN Y ENCAPSULACIÓN

Entre los mecanismos existentes para lograr la inertización y neutralización de residuos inorgánicos, la ceramización y la encapsulación corresponden a las opciones estratégicas fundamentales.

Si el residuo entra a formar parte químicamente del nuevo compuesto su futuro comportamiento será bueno; pero si el residuo es solo retenido físicamente, sin cambio alguno en su estructura morfológica y/o química, quedará encapsulado y su futura evolución dependerá más del medio donde se halle que de su propia estabilidad y resistencia. En el primer caso se tratará de una ceramización, que viene a ser la verdadera inertización, mientras que en el segundo escenario se deberá hablar de encapsulación [8].

Figura 2. Encapsulación vs ceramización y vitrificación



Fuente: RECICLAJE DE RESIDUOS INDUSTRIALES: aplicación a la fabricación de materiales para la construcción. Xavier Elías Castells [8]

1.5.1 Mecanismo de Ceramización. La arcilla está formada por un conjunto de minerales complejos. Cuando se somete al calor, el gradiente térmico provoca una creciente excitación de las estructuras cristalinas, que se van transformando paulatinamente. La cocción es la última etapa del proceso cerámico y constituye

una serie de procesos fisicoquímicos que se inician a partir de reacciones en estado sólido.

A medida que aumenta la temperatura se inicia la formación de la fase líquida, como consecuencia del desmoronamiento de las estructuras cristalinas. Esta fase amorfa, que es líquida a este rango de temperatura, es muy agresiva y conduce a un incremento de las reacciones. La fase líquida se va introduciendo en los intersticios de las micelas de arcilla, donde eventualmente puede haber cuerpos extraños y/o residuos, y debido a la gran viscosidad los va atrapando y englobando. Durante este proceso el aire queda ocluido, dando lugar a poros [8].

Las reacciones más destacadas que tienen lugar durante la cocción de las arcillas de interés cerámico en relación con el tratamiento de residuos inorgánicos son las siguientes:

- **Reacciones de vitrificación.** Se forma abundante fase líquida que a la salida del horno de cocción será una fase amorfa que habrá integrado a los metales pesados presentes; si el tamaño de grano del residuo es considerable, lo encapsulará.
- **Descomposición de los minerales arcillosos.** Esta es la parte fundamental, pues sin la presencia de los minerales de arcilla no existiría el proceso cerámico. Todos estos minerales, al llegar a cierta temperatura, rompen los enlaces del agua de constitución y se convierten en sustancias amorfas que, más adelante, iniciarán la formación de la fase líquida.

1.5.2 Reacciones fisicoquímicas desarrolladas durante la cocción cerámica en la inertización de residuos

- **Entre 400-500°C.** A estas temperaturas pirolizarán los compuestos orgánicos que contenga el residuo [8].

- **Entre 600-800°C:** Los minerales de arcilla, ahora metaestables, se vuelven reactivos e inician una incipiente formación de fase amorfa, que a estas temperaturas, va siendo paulatinamente menos viscosa. En este momento es cuando se atrapan la mayor parte de los metales pesados presentes, no solo los del residuo, sino los que se encuentran de forma natural en las propias arcillas. También a estas temperaturas se descomponen los carbonatos. Tanto el óxido de calcio (CaO) como el de magnesio (MgO) procedentes de las decarbonataciones son poco reactivos y su contribución a la ceramización, entendida como inertización, es mínima. Así pues, se comprende que cuanto mayor sea la cantidad y calidad (fluidez) de la fase líquida procedente de los minerales de arcilla, tanto mayor será la probabilidad de éxito de la integración [8].
- **A temperaturas próximas a 1000°C:** la sílice (SiO₂) procedente de la descomposición de los minerales de arcilla ataca a los óxidos alcalinotérreos presentes y forma nuevas fases minerales.

1.6 TEST DE LIXIVIABILIDAD TCLP (TOXICITY CHARACTERISTIC LEACHING PROCEDURE)

Los vertederos de residuos sólidos no controlados tienen una consecuencia medioambiental inmediata en su entorno. Generalmente, contaminación proveniente de lixiviación de sustancias peligrosas originadas en botaderos, afecta aguas superficiales y subterráneas presentes en el medio [24]; por esta razón es importante evaluar la toxicidad de los residuos y dar un tratamiento adecuado a los potencialmente peligrosos, evitando la generación de este tipo de contaminación.

El TCLP está diseñado para determinar la movilidad de analitos orgánicos e inorgánicos presentes en los desechos líquidos, sólidos y multifásicos [13]. El test

predice el efecto de la materia orgánica en descomposición sobre un residuo del que se quiere evaluar su toxicidad.

Los fluidos de extracción del TCLP emplean ácido acético como principal componente, debido a que en vertederos de co-manejo este ácido es la sustancia más fuerte producto de la descomposición de la materia orgánica [5]. En el ensayo, la fase sólida se extrae con una cantidad de líquido lixivante igual a 20 veces el peso del sólido; el fluido de extracción se determina en función de la alcalinidad del residuo.

2. DISEÑO METODOLÓGICO

La metodología empleada para la realización del estudio de estabilización térmica de iones Ni^{+2} , Cu^{+2} y Zn^{+2} en el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, se basa en las siguientes partes:

- Modificación de la arcilla natural con dodecil-sulfato de sodio (SDS)
- Adsorción de los iones Ni^{+2} , Cu^{+2} y Zn^{+2} sobre la arcilla modificada
- Caracterización de la arcilla cargada con iones Ni^{+2} , Cu^{+2} y Zn^{+2}
- Tratamiento térmico de la arcilla cargada
- Caracterización del material tratado térmicamente
- Evaluación de estabilidad de la arcilla tratada térmicamente en medio acuoso.

En este trabajo se empleó una arcilla bentonítica tipo Arsil proveniente del Valle del Cauca (Colombia). Teniendo en cuenta que la fracción arcillosa se concentra en las granulometrías más finas, la arcilla original fue tamizada a través de una malla Tyler 325, y el material pasante fue el empleado para toda la investigación.

2.1 MODIFICACIÓN DE LA ARCILLA NATURAL CON DODECIL-SULFATO DE SODIO (SDS)

Con el fin de mejorar sus características de intercambio iónico, la arcilla natural fue sometida a una modificación, según el método desarrollado en un trabajo de investigación anterior [1], en el cual se establecieron las mejores condiciones para el proceso. La modificación consistió en colocar la arcilla en contacto con una solución 50 mM de dodesil-sulfato de sodio (SDS), manteniendo agitación constante a 500rpm, con un pH de 4 [1, 17, 19]. Posteriormente se separó la

suspensión por centrifugado a 4200 rpm durante 10 minutos. La arcilla modificada se lavó 2 veces y se secó durante 2 días a 50°C.

La relación gramos de arcilla/litro de solución (denominada relación de modificación R1), resulta no ser tan influyente en el proceso [21]; Reyes [21] y Aguilar [1] concuerdan en que el valor de R1 más conveniente es de 30 g de arcilla/L de sln SDS. La velocidad, tiempo de agitación, pH, condiciones de separación de la suspensión y parámetros de lavado se establecieron también a partir de los estudios de Aguilar [1], quien determinó estas condiciones a partir de los mejores resultados en la adsorción de los iones Ni^{+2} , Cu^{+2} y Zn^{+2} .

Los valores de los parámetros del proceso de modificación de la arcilla natural se muestran en la Tabla 2:

Tabla 2. Parámetros de modificación

PARÁMETRO	VALOR
Concentración de SDS (mM)	50
Relación de modificación R1 (g arcilla/L sln SDS)	30
pH de modificación	4
Velocidad de agitación (rpm)	500
Número de lavados	2
Temperatura (°C)	25

2.2 ADSORCIÓN DE LOS IONES Ni^{+2} , Cu^{+2} y Zn^{+2} SOBRE LA ARCILLA MODIFICADA

Posterior al secado, la arcilla se maceró hasta una granulometría de -325 mallas Tyler. Para la adsorción de Cu, Ni y Zn, la arcilla modificada se puso en contacto por agitación constante con una solución de 30ppm de Ni^{+2} , 30ppm de Cu^{+2} y 30ppm de Zn^{+2} , puesto que para concentraciones mayores la cantidad de iones

metálicos adsorbidos por la arcilla modificada tiende a ser constante [1]. La relación masa de arcilla modificada/volumen de solución metálica utilizada (denominada relación de adsorción R2) fue de 10 gramos de arcilla/litro de solución, teniendo en cuenta que para relaciones mayores se presenta una disminución significativa en la cantidad de iones adsorbidos [22].

La suspensión se ajustó hasta pH 4 y se agitó a 100rpm durante 1 hora, pues aunque la adsorción más representativa ocurre durante los primeros 15 minutos, es hasta este tiempo en que el pH de la suspensión se estabiliza [22]. La fracción arcillosa fue separada de la solución mediante centrifugado a 4500 rpm durante 10 minutos. El sólido separado se secó a 50°C por 2 días [1].

Los valores de los parámetros del proceso de adsorción de iones metálicos sobre la arcilla modificada se muestran en la Tabla 3:

Tabla 3. Parámetros de adsorción

PARÁMETRO	VALOR
Relación de modificación R2 (g arcilla modificada/L sln metálica)	10
pH de adsorción	4
Concentración total de iones metálicos (ppm)	90
Tiempo de adsorción (h)	1
Velocidad de agitación (rpm)	100
Temperatura (°C)	25

2.3 TRATAMIENTO TÉRMICO DE LA ARCILLA CARGADA

Los tratamientos térmicos de la arcilla cargada se realizaron en un horno tubular marca LINDBERG de tres zonas de calentamiento, tanto en medio oxidante como controlado con N₂, con el fin de observar la influencia de la atmósfera de tratamiento en la inmovilización de los iones metálicos. Para la atmósfera

controlada se empleó Nitrógeno gaseoso grado 5 Analítico con flujo bajo y presión de 2 psi.

Las temperaturas establecidas para los tratamientos fueron 200, 600, 900 y 1100°C, con tiempos de permanencia de 1, 2 y 3 horas a cada temperatura. Para las muestras tratadas en medio oxidante el enfriamiento se realizó al aire mientras que las tratadas con flujo de N₂ se enfriaron en el horno.

2.4 CARACTERIZACIÓN DE LA ARCILLA CARGADA CON IONES Ni⁺², Cu⁺² y Zn⁺²

2.4.1 Caracterización Mineralógica. Esta se realizó con Difracción de rayos X usando un difractómetro de polvo marca SIEMENS modelo D500 con un voltaje de 40kV, una corriente de 30mA, un muestreo realizado cada 0,02° 2theta y un rango de medición 2-70° 2theta. El análisis se efectuó con el fin de determinar las fases presentes en el material cargado con los iones metálicos.

2.4.2 Caracterización Fisicoquímica. Para la caracterización físico-química de la arcilla cargada se hicieron pruebas de humedad y espectroscopia de IR.

La determinación de humedad se realizó por diferencia de peso entre la arcilla cargada macerada hasta -325 mallas Tyler y la muestra seca, en una estufa a 106°C durante 2 horas, según la norma ASTM C323-56(2011)[3].

Para determinar los espectros IR se empleó un Espectrofotómetro de Infrarrojo Bruker Tensor 27 FT-IR. La muestra a analizar se preparó con aproximadamente 2% de arcilla y 98% de KBr en peso. Estos componentes se maceraron en un mortero con el fin de obtener homogeneidad entre ellos, para luego construir una pastilla utilizando presión.

2.5 EVALUACIÓN DE ESTABILIDAD DE LA ARCILLA TRATADA TÉRMICAMENTE EN MEDIO ACUOSO

Esta parte se realizó en base al test de lixiviabilidad TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) de la EPA [13], en el que las muestras se someten a contacto directo con un fluido de extracción o de lixiviación durante 18 horas. Cumplido este tiempo se evalúa la concentración de Cu, Ni y Zn en la solución remanente.

2.5.1 Ensayos preliminares. Siguiendo lo establecido en la norma, se realizaron ensayos preliminares para determinar el fluido de extracción a emplear con cada muestra. El fluido seleccionado fue el No.1, que consistía en una solución de ácido acético glacial e hidróxido de sodio. El procedimiento seguido para llegar a esta determinación fue el siguiente: A 5 gramos de arcilla tratada térmicamente (1 muestra para cada temperatura) de granulometría menor a 0,1 mm, se agregaron 96,5 mL de agua destilada, se agitó a 500rpm durante 5 minutos y se midió el pH; cuando era menor de 5 se empleaba el fluido No.1, pero cuando era mayor se requería adicionar sobre la mezcla 3,5 mL de HCl 1N, agitar, calentar a 50°C, mantener durante 10 minutos y tomar una nueva medida de pH. Siguiendo el anterior procedimiento el fluido de extracción seleccionado para todos los TCLP fue el No.1. Este método también se aplicó a 1 muestra de arcilla cargada sin tratamiento térmico.

2.5.2 Proceso de extracción. Para arcilla cargada y, para cada temperatura y tiempo de sostenimiento se tomaron muestras de 2 gramos y una cantidad de fluido de extracción igual a veinte veces la muestra. Estos componentes se mezclaron y se mantuvieron en recipientes herméticamente cerrados, con agitación magnética a 100rpm, a temperatura ambiente y durante 18 horas.

Después de transcurrido el tiempo de contacto, las mezclas se separaron por centrifugado a 4700 rpm durante 20 min; los sobrenadantes se hicieron pasar también por papel filtro. Para conservar los extractos obtenidos, se ajustaron a un pH menor de 2 con ácido nítrico 1N, y se mantuvieron a 4° C.

2.5.3 Análisis químico. Se realizó por Espectrofotometría de absorción atómica, evaluando la concentración en el extracto de cada uno de los metales con los que la arcilla fue cargada (Cu, Ni y Zn)

2.6 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL TRATADO TÉRMICAMENTE

A fin de comparar las características de la arcilla antes de someterla a los tratamientos térmicos, con las que adquiere después de estos, los residuos se analizaron mediante DRX y FT-IR; así se determinó el efecto de la temperatura, la atmósfera y el tiempo de sostenimiento sobre la composición del material y las fases cristalinas presentes.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

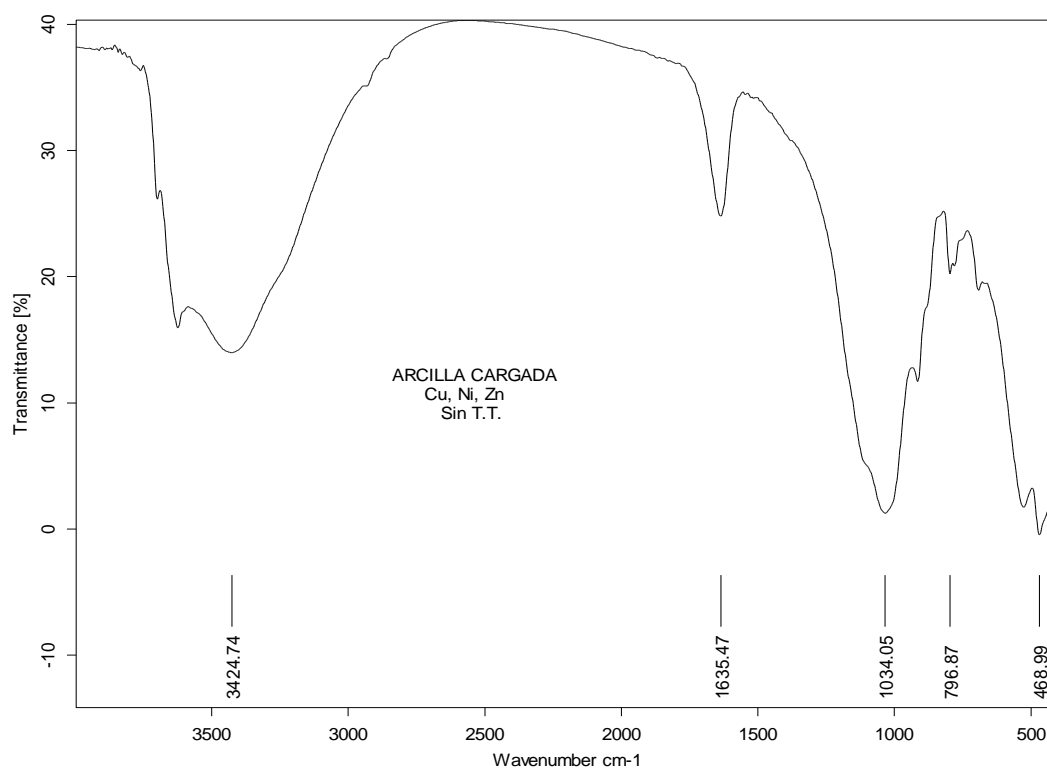
A continuación se presentan los resultados obtenidos en el proyecto siguiendo la secuencia general descrita en la metodología.

3.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA Y MINERALÓGICA DE LA ARCILLA CARGADA CON IONES Ni^{+2} , Cu^{+2} Y Zn^{+2}

Inicialmente se llevó a cabo el análisis mediante FT-IR y DRX a la arcilla cargada, con el fin de compararlo con las características obtenidas después de realizar los tratamientos térmicos a las muestras de arcilla.

3.1.1 Espectroscopía de Infrarrojo. El espectro de infrarrojo que se muestra en la Figura 3 corresponde a la muestra inicial de arcilla cargada sin tratamiento térmico, y se obtuvo usando un espectrofotómetro Bruker Tensor 27 FT-IR.

Figura 3. Espectro de IR arcilla sin tratamiento térmico



La Figura 3 muestra un espectro típico de una arcilla montmorillonítica, observándose cerca de los 3620 cm^{-1} vibraciones de los grupos hidroxilo característicos de esmectitas con mucho aluminio en sitios octaédricos [15]. Se muestra una banda de absorción fuerte cerca a los 3424 cm^{-1} que se presenta comúnmente en esmectitas como la montmorillonita y corresponde a las vibraciones H-O-H del agua; de forma similar, a los 1635 cm^{-1} se observa una banda de absorción correspondiente a vibraciones de flexión del agua adsorbida sobre la montmorillonita.

En el infrarrojo cercano, a 1034 cm^{-1} muy cerca de los 1030 cm^{-1} , aparece una banda de absorción propia de las vibraciones Si-O en la montmorillonita [15]; al descender la frecuencia, el pico cercano a 920 cm^{-1} se asigna a las vibraciones Al-O-H del Al_2OH y, adyacente a los 800 cm^{-1} se sitúa un pequeño pico correspondiente a vibraciones Si-O de sílice amorfa; finalmente, cerca de los 520 y de los 470 cm^{-1} se encuentran bandas asignadas a las vibraciones Si-O-Al (con el Al en sitios octaédricos) y vibraciones de flexión Si-O-Si de la sílice, respectivamente.

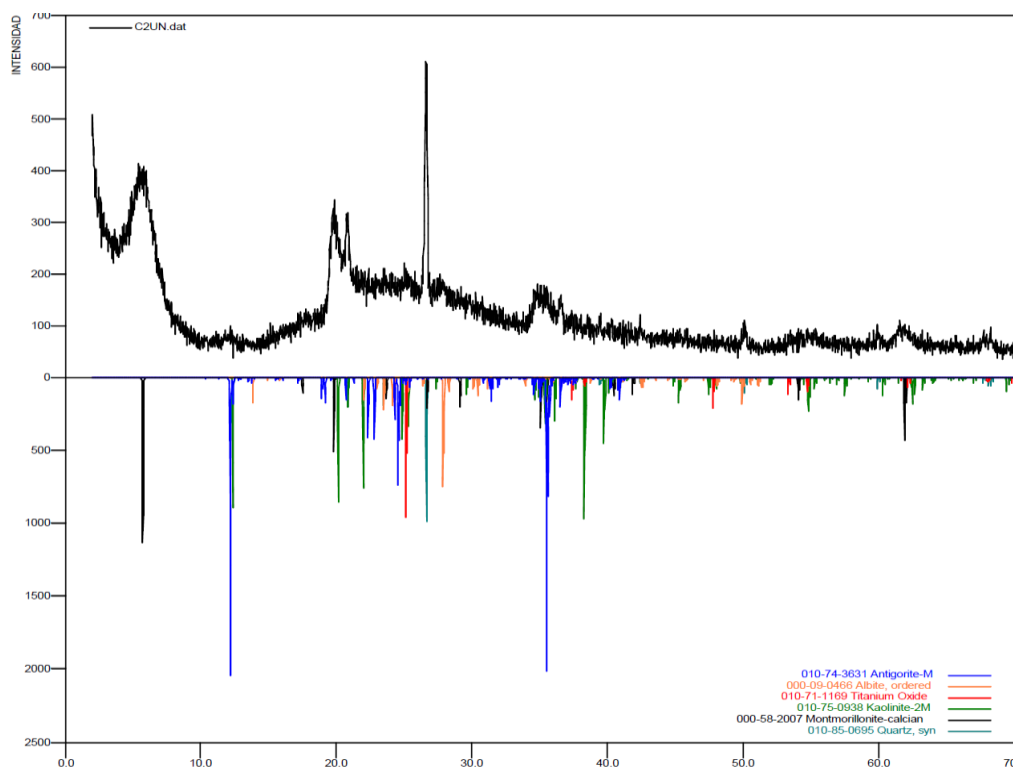
3.1.2 Humedad. El análisis de humedad se hizo de acuerdo a la norma ASTM C323-56(2011) [3], se realizó a 1 gramo de arcilla modificada y cargada con iones Ni^{+2} , Cu^{+2} y Zn^{+2} . Después de mantener la muestra en una estufa a 106°C durante 2 horas, se determinó el porcentaje de humedad por pérdida de peso:

$$\% \text{Humedad} = \frac{\text{Arcilla húmeda} - \text{Arcilla seca}}{\text{Arcilla húmeda}} \times 100\% = 0,9577\%$$

3.1.3 Difracción de Rayos X. La Figura 4 muestra el difractograma del análisis de Difracción de Rayos X aplicado a una muestra de arcilla modificada y cargada

con iones Ni^{+2} , Cu^{+2} y Zn^{+2} . El gráfico obtenido comparado con los patrones del difractor, revela la presencia predominante de montmorillonita (de color negro) y otras especies como albita, caolinita, antigorita, anatasa illita y cuarzo.

Figura 4. Difractograma arcilla cargada con iones Ni^{+2} , Cu^{+2} y Zn^{+2}



Las fases mencionadas anteriormente confirman el análisis del espectro IR de la arcilla cargada sin tratamiento térmico de la sección 3.1.1, en donde se observaron bandas de vibración Si-O propias de la montmorillonita, vibraciones de agua adsorbida típicas de esmectitas, vibraciones Al-O-H y otras de Si-O-Si.

3.2 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL TRATADO TÉRMICAMENTE

Con el fin de comparar las características adquiridas a consecuencia de los tratamientos térmicos con las analizadas en las secciones 3.1.1 y 3.1.3, las muestras se sometieron a estudios de FT-IR y DRX.

3.2.1 Resultados del análisis por Difracción de rayos X. Las muestras tratadas térmicamente, tanto en atmósfera inerte como oxidante, fueron sometidas a análisis cualitativo por DRX. Los ANEXOS A y B muestran los difractogramas de todas las muestras analizadas. Como se explica a continuación, se identificaron algunas diferencias significativas en las evoluciones de las fases de las muestras tratadas en atmósferas diferentes, y por tanto la presentación de estos resultados se realiza por separado.

3.2.1.1 Muestras tratadas en atmósfera oxidante. El análisis de estas muestras se presenta en orden ascendente de acuerdo con la temperatura de tratamiento. Como era de esperarse, por consideraciones previas, las muestras a 200°C no mostraron cambios apreciables. Los difractogramas correspondientes a 200°C con sostenimiento de 1 y 2 horas demostraron la existencia de illita, sin embargo esta no se encuentra presente en la muestra tratada a 200°C durante 3 horas (véase ANEXO A.1).

Los difractogramas de las muestras tratadas a 600°C exhiben algunas de las transformaciones que tienen lugar (ver ANEXO A.2). Se conservan el cuarzo, la albita, la anatasa y la montmorillonita entre las fases cristalinas presentes luego de todos los tratamientos a 600°C, pero se observa la desaparición de la caolinita y la antigorita como resultado de la deshidroxilación que causa el colapso de estos sistemas arcillosos y los transforma en sistemas metaestables. La aparición de la fase enstatita, en las muestras tratadas durante 2 y 3 horas, se explica como el resultado del colapso de la antigorita que contenía gran parte del magnesio presente en la muestra.

El cambio más significativo encontrado en los difractogramas de las muestras tratadas a 900°C (ver ANEXO A.3) es la desaparición de la montmorillonita; este cambio se debe a un proceso que se da entre los 350 y 700°C en el que se pierde

toda el agua de combinación y ocurre toda la deshidroxilación de la arcilla [16]. El cuarzo, la anatasa, la enstatita y la albita persisten como fases cristalinas en las muestras tratadas durante una y dos horas; se observa la aparición de la hematita en la muestra de dos horas, fase que hasta ahora no había sido encontrada.

Las interacciones en estado sólido, como las ocurridas en la ceramización, presentan una cinética de reacción lenta [11] por lo que el tiempo de sostenimiento se convierte en un factor determinante en las características del material resultante. Debido a esto, las muestras tratadas a 900°C durante tres horas mostraron un cambio substancial en las fases encontradas, viendo que, aunque aparecen el cuarzo, la albita y la hematita, a esta temperatura existe sílice y alúmina liberadas del metacaolín formado a temperaturas más bajas, compuesto muy inestable y ávido por reaccionar[16]. Tomando la sílice y la alúmina liberadas, la enstatita desaparece para dar lugar a la hercinita (más estable a alta temperatura y que puede albergar algo de magnesio sobrante). También aparece la cristobalita como fase de la sílice a alta temperatura.

El material tratado a 1100°C no muestra un cambio visible en los diferentes tiempos de sostenimiento con relación a lo observado a 900°C. Los difractogramas indican la desaparición de la fase albita, probablemente como resultado de la gasificación del sodio y el magnesio dada desde los 883 y 990°C, respectivamente. Persisten el cuarzo, la cristobalita, la hercinita (como $\text{Fe Al}_2\text{O}_4$) y la hematita, y se observa la aparición de mullita que, gracias a la presencia de impurezas como la albita y la hercinita, disminuye su temperatura de formación [16].

3.2.1.2 Muestras tratadas en atmósfera inerte Debido a la similitud de los resultados de difracción de rayos X a una misma temperatura para tratamientos en atmósfera oxidante, y a las limitaciones de disponibilidad del equipo de Difracción

de Rayos X, se hizo análisis solo sobre muestras representativas, seleccionadas con base en los resultados de retención de metales para cada temperatura (ver sección 3.3.2). El material con tratamientos a 200°C se omitió, puesto que además de tener altos porcentajes de desorción, no se esperaba ninguna transformación de fases. Así, observando un visible efecto del tiempo de permanencia sobre la retención en las muestras tratadas en atmósfera inerte (ver sección 3.3.2), se realizó el análisis por DRX a las muestras que se trataron a 600°C por 1 y 3 horas, 900°C por 1 y 2 horas y 1100°C durante 1 y 2 horas de permanencia.

El difractograma del tratamiento térmico a 600°C durante 1 hora, deja ver la presencia de las fases cuarzo, albita, enstatita y montmorillonita que persiste como fase cristalina. Sin embargo, en la muestra tratada durante tres horas se observa la presencia de anatasa e illita, y no se muestra la fase enstatita; esto da razón de la posible ocurrencia de dos sucesos a estas temperaturas y con esta atmósfera: primero, los sistemas arcillosos pueden empezar a colapsar y dejar planos en diferentes direcciones que obstaculizan la detección de otras fases en el espectro, y segundo, que la atmósfera inerte ayuda a la conservación de fases como la illita y la montmorillonita que contienen hidróxidos; esto es un indicio de que la atmósfera inerte retrasa las transformaciones de algunas fases cristalinas (ver ANEXO B.1).

Las muestras tratadas a 900°C (1 y 2 horas) son similares, pues exhiben cuarzo y albita (cálcica en el caso de 1 hora y sódica en el caso de 2 horas). Sin embargo, con el tratamiento a 1 hora se reporta la presencia de fosfato de aluminio, fase no esperada que puede ser producto de la obstaculización por causa de planos en diferentes direcciones y que producen un espectro que puede parecer una fase determinada. La existencia de illita a tan altas temperaturas es prueba que a pesar del colapso de la montmorillonita (otro sistema con hidróxidos), algunos sistemas arcillosos aún conservan su forma cristalina y no se han transformado en fases que se esperaba fuesen más estables a alta temperatura.

Los análisis de DRX de muestras tratadas a 1100°C fueron completamente similares y mostraron la presencia de cuarzo, cristobalita, hercinita, mullita y sillimanita; la existencia de sillimanita es un indicio del retraso en las transformaciones de fase en atmósfera inerte, pues la reacción $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ provee tres posibles formas alotrópicas, de las cuales la sillimanita es la más común, y posteriormente se enriquece en alúmina para formar mullita [16]; en el caso de las muestras tratadas en atmósfera oxidante, la transformación sillimanita-mullita se da de manera rápida entre los 900 y los 1100°C, mientras que en atmósfera inerte, aun en la muestra tratada a 1100°C durante dos horas, esta transformación se encuentra en proceso.

En la Tabla 4 se presentan, a manera de resumen, las fases encontradas en las muestras tratadas tanto en atmósfera oxidante como en atmósfera inerte de N_2 , para las diferentes temperaturas de tratamiento térmico.

Tabla 4. Fases presentes de acuerdo con atmósfera y temperatura de tratamiento térmico

Temperatura	Fases presentes	
	Atmósfera oxidante	Atmósfera inerte
200°C	Cuarzo Anatasa Caolinita Albita Illita Antigorita Montmorillonita	----
600°C	Cuarzo Anatasa Enstatita	Cuarzo Anatasa Enstatita

Tabla 4 (continuación)

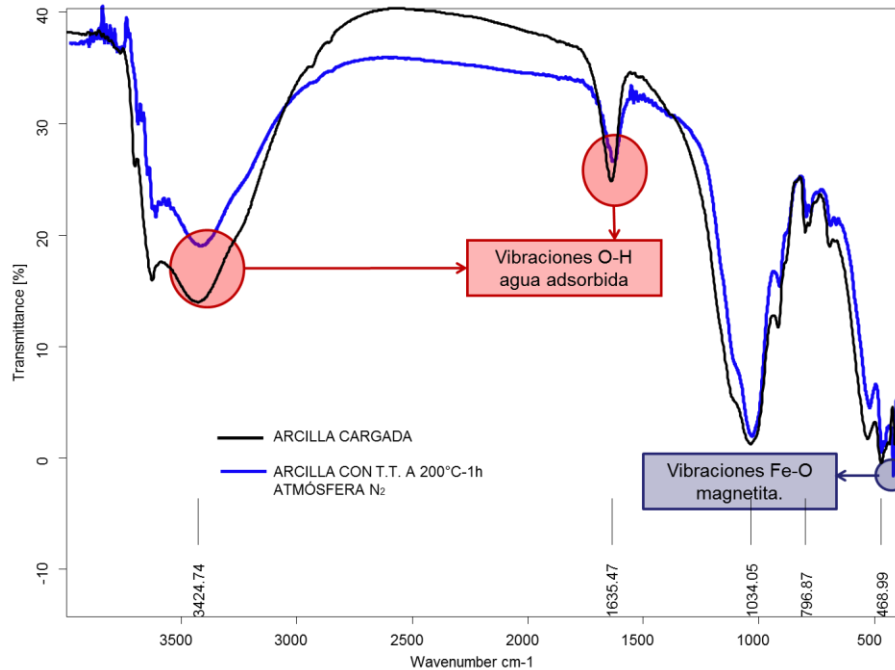
Temperatura	Fases presentes	
	Atmósfera oxidante	Atmósfera inerte
600°C	Albita Illita Montmorillonita	Albita Illita Montmorillonita
900°C	Cuarzo Anatasa Enstatita Albita Hematita Illita Hercinita Cristobalita	Cuarzo Albita Illita
1100°C	Cuarzo Hercinita Mullita Cristobalita Hematita	Cuarzo Hercinita Mullita Cristobalita Sillimanita

3.2.2 Resultados del análisis por Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier. Cada una de las muestras tratadas térmicamente, tanto en atmósfera oxidante como inerte, se analizaron mediante Espectrofotometría de Infrarrojo con Transformada de Fourier. A continuación se presenta el análisis de los espectros de las muestras tratadas térmicamente (ver ANEXOS C y D) teniendo en cuenta que fueron muy similares para cada temperatura, es decir, no se vieron visiblemente afectados por el tiempo de permanencia a la temperatura del tratamiento.

Los espectros correspondientes a los tratamientos a 200°C, tanto para los tres tiempos de sostenimiento (1h, 2h y 3h), como para atmósfera inerte y oxidante, no mostraron cambios significativos, pero es identificable la pérdida de intensidad de las bandas correspondientes al agua adsorbida (3424 y 1635 cm^{-1}), que se

produce debido a la deshidratación de algunos minerales presentes en la arcilla (ver Figura 5). Los espectros de atmósfera inerte muestran la aparición de un pico cercano a los 420cm^{-1} que corresponde a las vibraciones Fe-O de la magnetita.

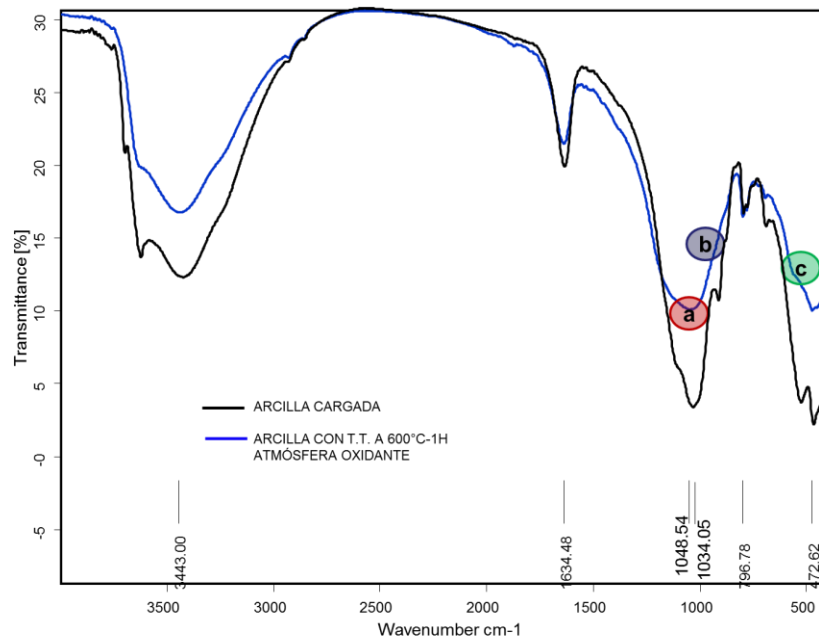
Figura 5. Superposición espectros IR arcilla cargada sin tratamiento térmico y arcilla tratada a 200°C durante 1 hora con atmósfera inerte.



Como se esperaba, los espectros de las muestras tratadas a 600°C en atmósfera oxidante, mostraron algunos cambios evidenciados en tres puntos específicos presentes en la Figura 6. La zona **a)** muestra que la banda de absorción de vibraciones Si-O propia de la montmorillonita, antes ubicada cerca a los 1030cm^{-1} , se corre a una frecuencia de 1045cm^{-1} , indicando el colapso del sistema arcilloso de tipo 2:1 y, dejando como resultado un sistema metaestable, es decir, un sistema deshidratado y con alta energía que produce un compuesto inestable y ávido por reaccionar. La zona **b)** prueba la desaparición del pico cercano a los 920cm^{-1} , anteriormente asignado a las vibraciones Al-O-H. En la zona **c)** se observa la pérdida del pico dispuesto a 520cm^{-1} propio de las vibraciones Si-O-Al de forma

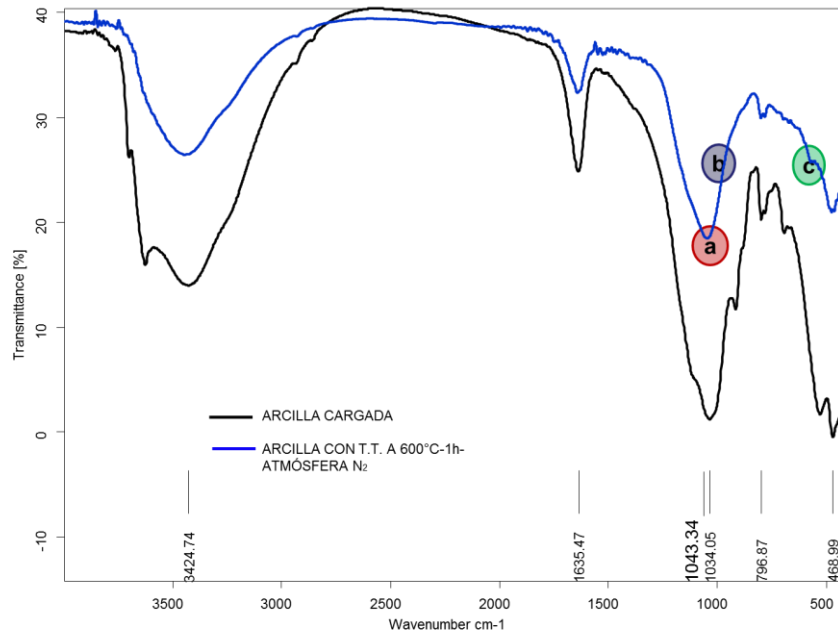
octaédrica [15], corroborando así que el sistema se encuentra en forma metaestable.

Figura 6. Superposición de espectros IR arcilla cargada sin tratamiento térmico y arcilla tratada térmicamente a 600°C durante 1 hora en atmósfera oxidante.



En cuanto a las muestras tratadas a 600°C en atmósfera inerte, se observaron algunos cambios que se presentan en la Figura 7. En la zona **a)** se observa el desplazamiento de la banda de absorción antes establecida a 1030 cm⁻¹, hacia los 1043 cm⁻¹, aunque este traslado es menor que el ocurrido en los espectros de las muestras tratadas en atmósfera oxidante. La zona **b)** muestra la pérdida del pico cercano a los 920 cm⁻¹ y la zona **c)** evidencia la reducción significativa de la intensidad de la banda localizada en 520 cm⁻¹, más no su desaparición como sí ocurrió en atmósfera oxidante (Figura 6).

Figura 7. Superposición espectros arcilla cargada sin tratamiento térmico y arcilla tratada térmicamente a 600 °C durante una hora en atmósfera inerte.

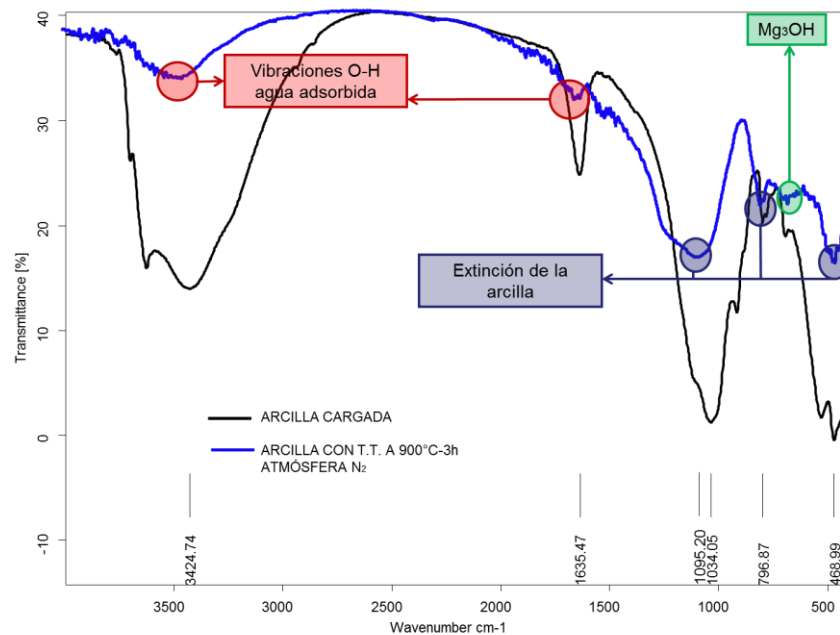


Los espectros de las muestras tratadas a 900°C en ambas atmósferas, comparados con la Figura 3, muestran una reducción significativa en los picos correspondientes a las vibraciones del agua adsorbida en 3440 y en 1630 cm⁻¹. En la Figura 8 se observa el remplazo de la banda ubicada inicialmente en 1030 cm⁻¹ y que corresponde a vibraciones Si-O, por una nueva banda con frecuencia cercana a los 1100 cm⁻¹; este nuevo pico junto con los que se encuentran próximos a 800 y 470 cm⁻¹, son indicativos de la extinción de la arcilla y la presencia de sílice amorfa. Se observa también una banda de poca intensidad cercana a 453 cm⁻¹, característica de vibraciones aún simétricas de Si-O y un pico próximo a 415 cm⁻¹ que, según R. M. Cornell [11], corresponde a vibraciones Fe-O proveniente de la akaganeita.

Con relación a los espectros de las muestras tratadas en atmósfera inerte, se encuentran varios picos que corresponden a hidróxidos metálicos de los que se

identifican las vibraciones correspondientes al Mg_3OH , cercanas a los 676 cm^{-1} [15]. La figura 8 correspondiente a una muestra de arcilla tratada en atmósfera inerte a 900°C durante 3 horas, ejemplariza lo que ocurre con todos los tratamientos térmicos a esta temperatura.

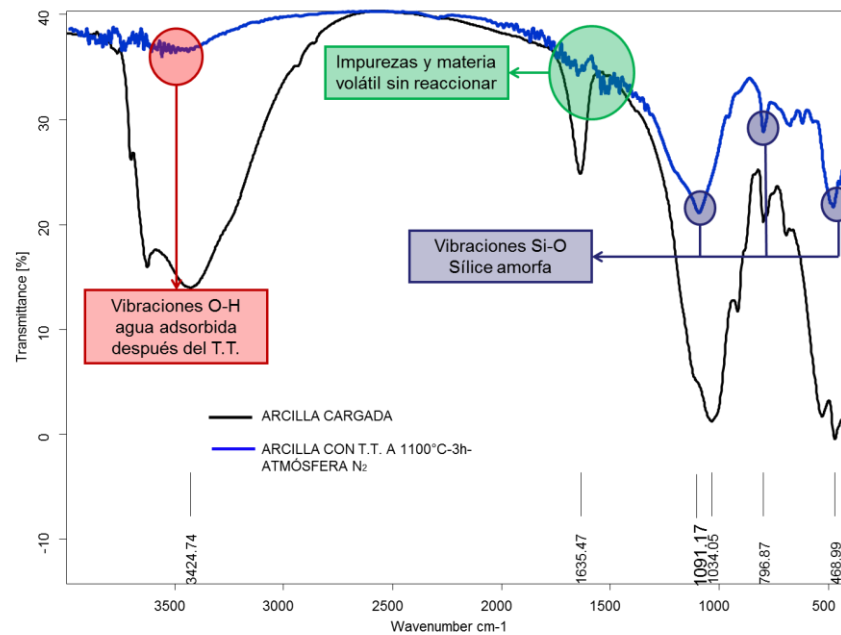
Figura 8. Superposición espectros IR arcilla cargada sin tratamiento térmico y arcilla tratada térmicamente a 900°C durante tres horas en atmósfera inerte.



El análisis de IR de las muestras tratadas a 1100°C , tanto en atmósfera inerte como oxidante, mostró la presencia de algunos picos por encima de los 3400 cm^{-1} que corresponden a vibraciones H-O-H de agua adsorbida por la muestra después del tratamiento térmico. En estos espectros también se observan los picos cercanos a 1100 , 800 y 470 cm^{-1} que corresponden a vibraciones Si-O de sílice amorfa [15]. Aunque no existen grandes diferencias entre los espectros correspondientes a atmósferas diferentes, en las muestras tratadas térmicamente en presencia de N_2 aparecen una serie de picos entre los 1750 y los 1450 cm^{-1}

(ver Figura 9) que corresponden a grupos aromáticos producto posiblemente de impurezas y materia volátil que en ausencia de oxígeno no combustionó [12], y picos cercanos a 670 y 420 cm^{-1} que corresponden a vibraciones Ti-O de TiO_2 en forma rutilo [17] y Fe-O respectivamente.

Figura 9. Superposición espectros IR arcilla cargada sin tratamiento térmico y arcilla tratada térmicamente a 1100 °C durante tres horas en atmósfera inerte.



3.3 EVALUACIÓN DE ESTABILIDAD DE LA ARCILLA TRATADA TÉRMICAMENTE EN MEDIO ACUOSO

Con el fin de conocer el grado de efectividad de los tratamientos térmicos en la estabilización de los iones Ni^{+2} , Cu^{+2} y Zn^{+2} , se realizó sobre las muestras con y sin tratamiento térmico el test de lixiviabilidad TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) de la EPA [13], en el que el material en evaluación se sometía a contacto directo con un fluido de extracción o de lixiviación durante 18 horas, para después de la separación sólido-líquido evaluar la concentración de

los metales en la solución remanente. La concentración de Cu, Ni y Zn de los extractos se determinó usando Espectrofotometría de Absorción Atómica.

Una vez modificada con SDS, la arcilla se puso en contacto con una solución de 30 ppm de Cu⁺², 30 ppm de Ni⁺² y 30 ppm de Zn⁺², con el fin de lograr la adsorción de estos iones.

El porcentaje de adsorción para cada metal fue calculado a partir de la ecuación:

$$\%Adsorción = \frac{C_o - C_{equ}}{C_o}$$

Donde C_o = Concentración inicial en la solución (mg/L)

C_{equ} = Concentración en el equilibrio (mg/L)

En la Tabla 5 se presentan los resultados según los cuales el porcentaje de adsorción en la arcilla estuvo siempre por encima del 75%, lográndose mayor adsorción con el Zn. Este resultado concuerda con otros trabajos previos sobre este tema [1,22]

Tabla 5. Porcentaje de adsorción de cada metal en la arcilla modificada con SDS

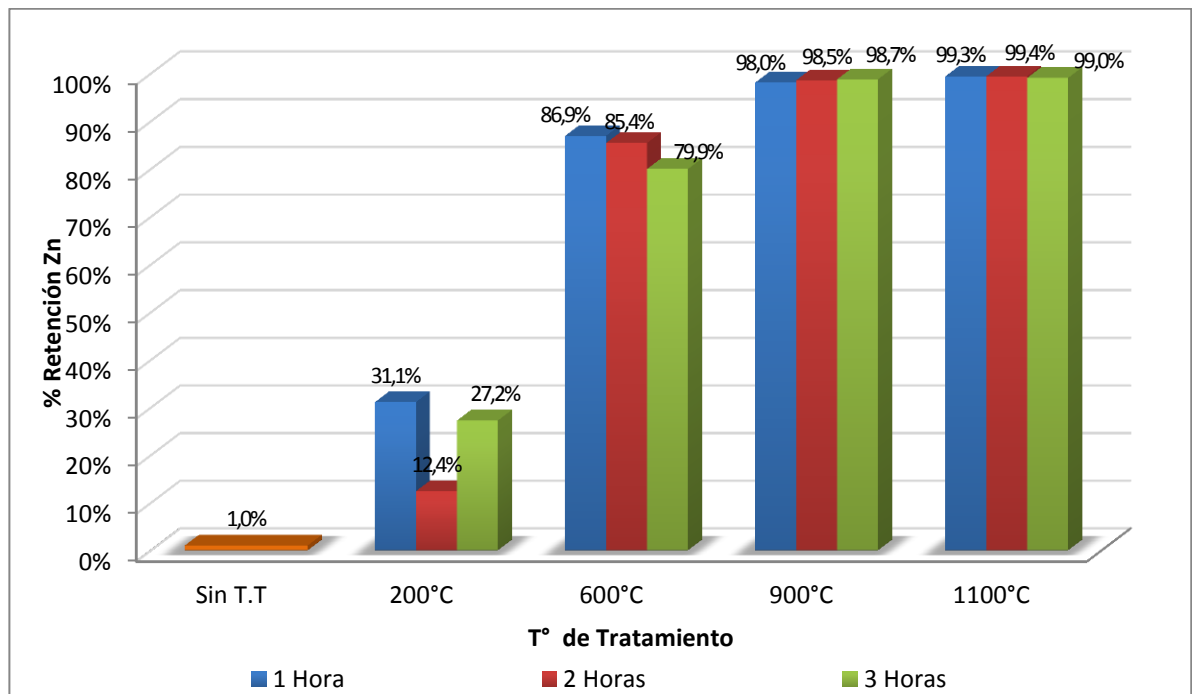
METAL	%Adsorción
Cu	77,41%
Ni	78,12%
Zn	83,20%

Con el objetivo de observar el efecto del tratamiento térmico sobre el nivel de retención del metal, la cantidad adsorbida de cada uno de los iones se tomó como referencia.

3.3.1 Retención de metales en muestras tratadas térmicamente con atmósfera oxidante. A continuación se presentan los resultados de la estabilización Ni, Cu y Zn por efecto del tratamiento térmico. Las gráficas se elaboraron a partir de los datos mostrados en el ANEXO E.

En primer lugar, en la Figura 10 se aprecia el porcentaje de retención de Zn en la arcilla tratada térmicamente con diferentes tiempos de tratamiento.

Figura 10. Porcentaje de retención de Zn en atmósfera oxidante con diferentes tratamientos térmicos.



En la Figura 10 se observa el efecto positivo de la aplicación de tratamientos térmicos sobre el porcentaje de retención de Zn; este porcentaje hace referencia a la cantidad de metal que permanece en la arcilla tratada térmicamente, después de someter la muestra al ensayo de toxicidad TCLP. La gráfica de la Figura 10 evidencia que la retención de este metal en arcilla sin tratamiento es baja (cercana

al 1%) y que con tan solo un tratamiento térmico a 200°C, es posible aumentar el grado de estabilidad del ión en la arcilla. Con respecto al tiempo de sostenimiento, aunque si afecta el grado de estabilidad no lo hace de manera uniforme, pues para mayor tiempo de permanencia a una temperatura dada, no necesariamente se presenta una mayor estabilización del ión. Por ejemplo, a 200°C la mejor estabilización se da con una hora de sostenimiento, mientras que a una temperatura de 900°C el ión se inmoviliza mejor con 3 horas de permanencia. Este efecto es menos notable cuando la temperatura de tratamiento es igual o superior a 900°C.

Sin la aplicación de temperatura, aunque los iones están electroquímicamente ligados a la arcilla, el contacto con el fluido lixivante y la agitación hacen que estas fuerzas de unión se rompan y que como resultado exista una desorción casi total. A 200°C, si bien los iones deberían desorberse al estar unidos a la arcilla mediante el mismo principio, es más la cantidad de zinc que se queda en la matriz con porcentajes de retención que van del 12,4 al 31,1%. Este comportamiento concuerda con lo observado por Amado y Rueda [2], en sus estudios sobre el efecto de la temperatura en la capacidad de intercambio catiónico y en la adsorción de Zn y otros iones metálicos, quienes demostraron que ambas características aumentan al calentar la arcilla entre 200 y 250°C.

Los tratamientos térmicos a 600°C muestran un aumento significativo en el porcentaje de retención de Zn con valores que van desde 79,9 a 86,9%. El incremento en la retención se debe a que a esta temperatura existe un deterioro significativo del arreglo arcilloso de tipo 2:1, que permite que los iones se microencapsulen en las fases amorfas que se están formando incipientemente; los estudios de FT-IR para los tratamientos a 600°C revelan que la banda de absorción de vibraciones Si-O propia de la montmorillonita, sufre un desplazamiento significativo (ver sección 3.2.2) y la desaparición del pico dispuesto a 520cm^{-1} propio de las vibraciones Si-O-Si de forma tetraédrica,

corroborar el colapso del sistema arcilloso. Los difractogramas para tratamientos a 600°C durante 1, 2 y 3 horas (ver ANEXO A.1) muestran una disminución representativa de la intensidad de los picos correspondientes a la montmorillonita, indicando que los iones adsorbidos sobre la estructura arcillosa aún existente, pudieron desorberse como ocurrió en la muestra sin tratamiento.

La figura 10 también muestra que a 900°C los porcentajes de retención de Zn van desde 98 hasta 98,7%. A esta temperatura la estructura de los minerales de arcilla se descompone totalmente, dándose una fusión incipiente y la formación de una fase amorfa. En el ANEXO A.3, correspondiente a los difractogramas de tratamientos a 900°C, se comprueba la desaparición de la montmorillonita con la ausencia del pico que corresponde a esta fase. Los espectros IR (véase ANEXO C.3) muestran la aparición de una banda a los 1100 cm^{-1} y picos existentes en 800 y 470 cm^{-1} , que prueban la extinción de la arcilla y la presencia de sílice amorfa. La fusión incipiente facilita que el Zinc, en este caso, se incorpore en la matriz del material y se produzca ceramización del metal dentro de las nuevas fases. Esta observación sin embargo necesitaría confirmarse con una técnica de análisis más detallado, como microscopía electrónica.

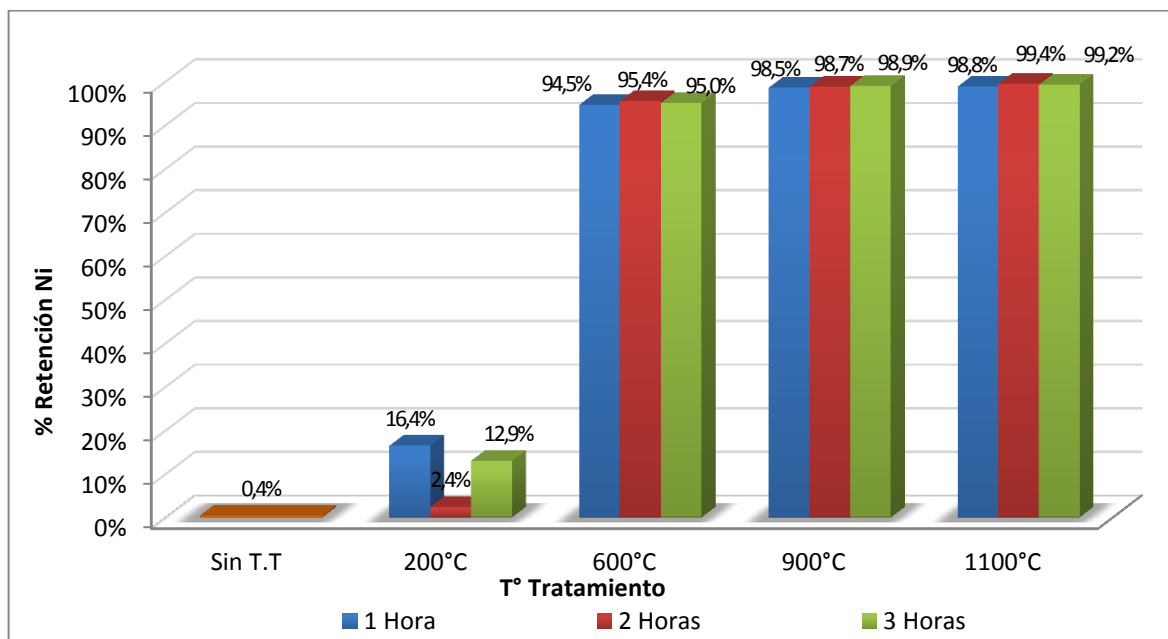
Para los tratamientos a 1100°C, con retenciones de hasta 99,4% de Zn, se dio un proceso de ceramización debido a la formación de sílice amorfa. En la teoría se expuso que entre mayor fuese la calidad de la fase amorfa fundida, en términos de fluidez y reactividad, mayor sería el porcentaje de retención; lo anterior explica el hecho de que mejore la retención del metal de estas muestras que con el aumento de temperatura le dieron mejores cualidades a las fases amorfas existentes desde temperaturas más bajas.

La influencia de los tratamientos térmicos con atmósfera oxidante sobre el porcentaje de retención de los iones Ni^{+2} y Cu^{+2} fue muy similar a lo descrito anteriormente con el Zn^{+2} . Se puede decir que los mecanismos de retención de los

metales a cada temperatura son los mismos, esto basado en el comportamiento afín de los iones, puesto que para el Cu^{+2} , Ni^{+2} y Zn^{+2} tanto sus radios iónicos (73, 69 y 74 pm, respectivamente) como sus cargas, son semejantes.

La Figura 11 muestra el comportamiento de los iones Ni al aplicar diferentes tratamientos térmicos sobre las muestras.

Figura 11. Porcentaje de retención de Ni en atmósfera oxidante sobre arcilla con diferentes tratamientos térmicos.

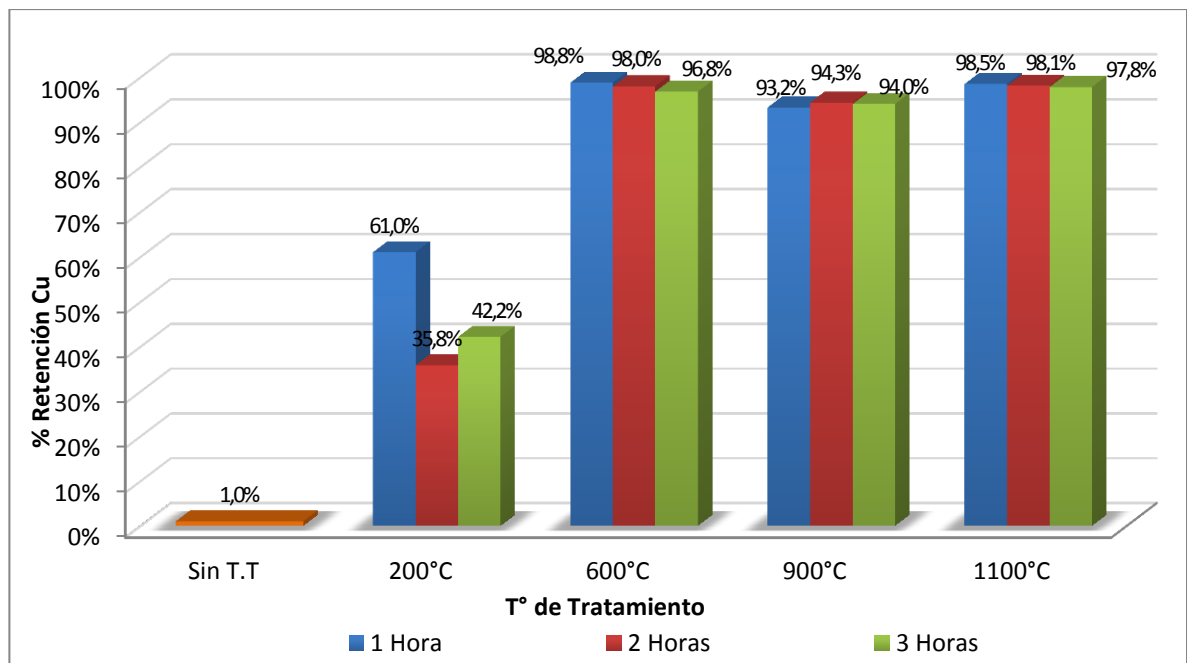


En el caso del Níquel los resultados corroboran que el aumento de la temperatura en el tratamiento térmico también aumenta el grado de estabilidad del catión dentro de la masa de arcilla. La figura anterior muestra que la retención del metal en la arcilla sin tratamiento térmico corresponde a 0,4%, valor que representa la baja estabilidad del Ni en la matriz arcillosa. A 200°C, la desorción disminuye pero no considerablemente, y si se compara con los resultados de Zn, el Ni posee menor estabilidad a esta temperatura. Con los tratamientos térmicos a 600°C el porcentaje de retención es mayor que el conseguido para el Zn, mientras para

900°C y 1100°C el porcentaje de Ni retenido es muy similar al registrado por el Zn. Según la Figura 11 la variación del tiempo de permanencia no afecta en gran medida el grado de estabilidad.

El comportamiento del Cu en atmósfera oxidante se presenta en la Figura 12. Como era de esperarse, el porcentaje de retención de la arcilla cargada sin tratamiento térmico es bajo, con un valor cercano al 1%. A diferencia del Ni y el Zn, a 600°C la estabilización de Cu es mejor que a 900°C y muy similar a la de 1100°C. Esto se explica porque si a 200°C la retención de Cu fue mejor que para los otros cationes, la microencapsulación de este metal que ocurre a los 600°C se facilita al estar mejor incorporados en la matriz arcillosa. El tiempo de sostenimiento del tratamiento no es determinante en el porcentaje de retención a 600, 900 y 1100°C, pero a 200°C se observan variaciones considerables en la retención con el tiempo de permanencia del tratamiento.

Figura 12. Porcentaje de retención de Cu en atmósfera oxidante sobre arcilla con diferentes tratamientos térmicos.

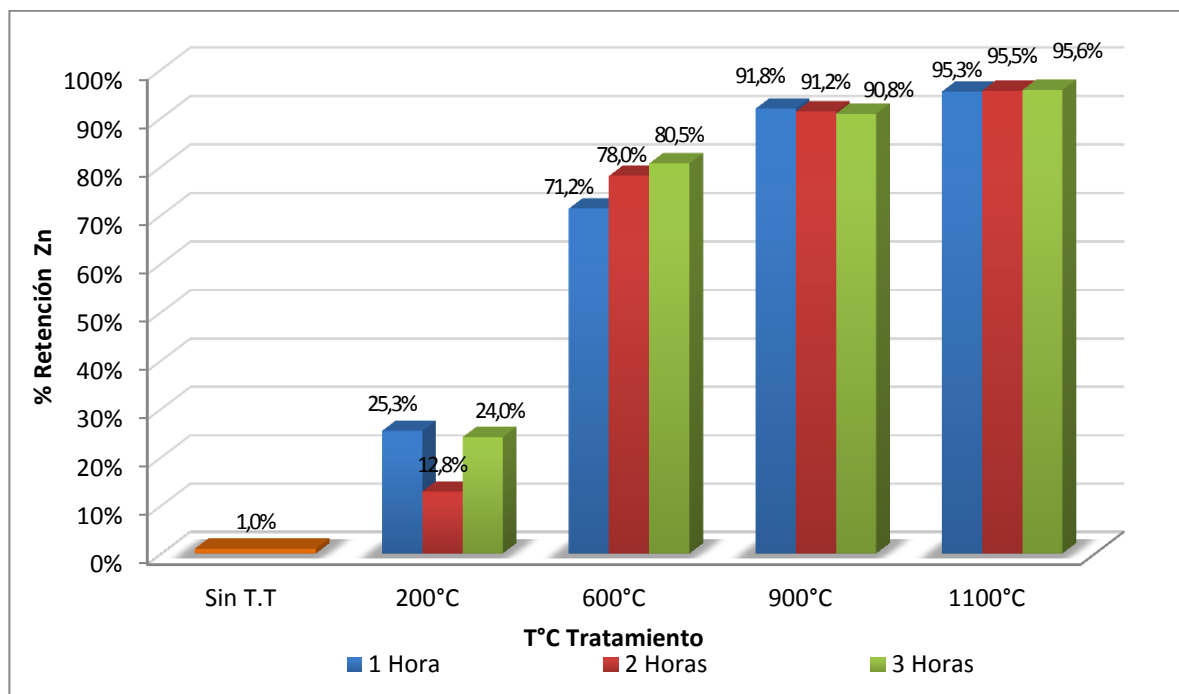


3.3.2 Retención de metales en tratamientos térmicos con atmósfera inerte.

El cálculo de los porcentajes de retención de las muestras tratadas en atmósfera inerte, al igual que los de las tratadas en atmósfera oxidante, fueron con base en los porcentajes de adsorción iniciales mostradas en la Tabla 5.

Las gráficas que relacionan el porcentaje de retención del metal Vs. tipo de tratamiento en atmósfera controlada con N₂, se presentan a continuación.

Figura 13. Porcentaje de retención de Zn en atmósfera inerte de N₂ con diferentes tratamientos térmicos.



En la Figura 13, correspondiente a la retención de Zn luego del tratamiento térmico de la arcilla, se observa un comportamiento algo similar al encontrado en las muestras tratadas en atmósfera oxidante. Sin embargo, se encuentra que para las muestras con tratamiento térmico a 600°C, el tiempo de sostenimiento es un factor importante en cuanto a la estabilidad del ión dentro de la matriz arcillosa; esto es

un indicativo de que la cinética de las transformaciones es más lenta en atmósfera inerte. Fuera de lo anterior, también se evidencia el efecto marcado de la temperatura en el aumento de la retención de metal en las muestras.

De manera similar a los resultados en atmósfera oxidante, se parte de la pobre estabilidad de los iones en la arcilla cargada sin tratamiento térmico y se observa un incremento en el porcentaje de retención en las muestras tratadas a 200°C, pero sin un marcado efecto del tiempo de sostenimiento, ya que el mayor porcentaje de retención se dio para la muestra tratada a una hora (25,3%) y el menor se dio en la muestra tratada por dos horas (12,8%). Lo anterior es causado por la ausencia de transformaciones ocurridas a esta temperatura lo que hace que sea fuerzas diferentes, como el cerramiento o compactación de la matriz arcillosa, las que logran estabilizar el ión.

Con el tratamiento a 600°C, se puede observar el marcado aumento en la retención de Zn, que va desde 71,2% en la muestra tratada por una hora, hasta 80,5% en la muestra tratada por tres horas. Se observa que los porcentajes de retención son menores que los de las muestras tratadas en atmósfera oxidante posiblemente por el hecho de que, como se observó en el análisis por FTIR (ver ANEXO D.2), se ve cierto colapso de la montmorillonita (con el corrimiento del pico ubicado cerca de 1030cm^{-1}) pero la presencia de vibraciones Al-O-H y Si-O-Si con picos cerca de 920 y 520 cm^{-1} respectivamente, determina que todavía existen grupos arcillosos que por DRX se identificaron como montmorillonita e illita, fases que pueden retener metal. La retención del Zn se da de dos maneras: primero se conserva el metal ligado de forma electrostática sobre las fases arcillosas que conservan su estabilidad, y segundo, los iones se microencapsulan en las fases amorfas que se están formando incipientemente y que a estas temperaturas son bastante viscosas.

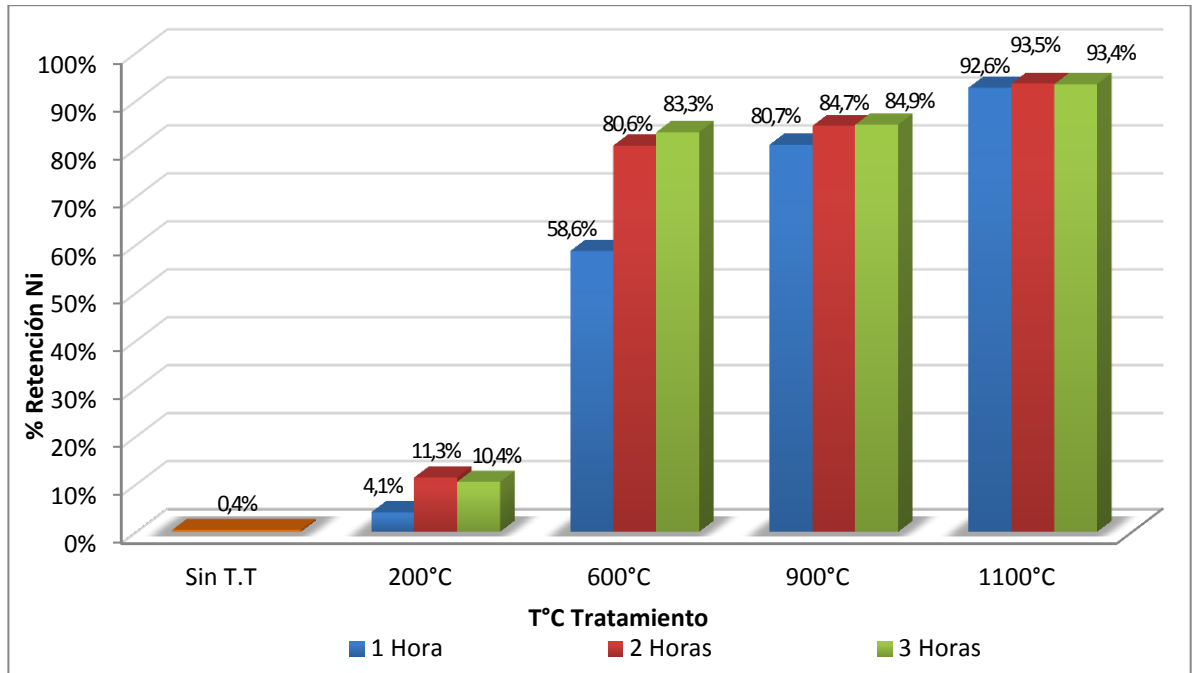
Las muestras tratadas a 900 °C no exhibieron un efecto visible del tiempo de sostenimiento, dado que siempre se mantuvieron cerca del 91,3% de retención, con una variación máxima de 1% entre la tratada por una hora y la tratada durante tres horas.

El mecanismo de retención más probable de Zn a esta temperatura es su microencapsulación en las fases amorfas formadas, y que se observan en el análisis por FTIR (véase ANEXO D.3) en la banda de absorción cerca de los 1100cm^{-1} y en los picos cercanos a 800 y 470 cm^{-1} . Sin embargo, el porcentaje de retención del metal fue menor en esta atmósfera que en medio oxidante, pues al ser la cinética de reacción más lenta, la calidad de la fase amorfa retenedora del metal es menor que la calidad de la fase amorfa formada a 900°C en atmósfera oxidante.

Las muestras con tratamiento térmico a 1100°C presentaron un leve incremento en el porcentaje de retención de Zn debido, probablemente, al mejoramiento de la calidad de la fase amorfa formada desde que colapsaron las fases arcillosas. A pesar de esto, la retención de Zn fue menor que en las muestras tratadas a 1100°C en atmósfera oxidante, esto causado por la cinética de reacción más lenta dada en atmósfera inerte, que permite la coexistencia de fases como sillimanita y mullita, y una menor calidad de la fase amorfa comparada con la lograda en atmósfera oxidante.

En las Figuras 14 y 15 se observa que la influencia de los tratamientos en atmósfera inerte sobre el porcentaje de retención de Cu y Ni fue ciertamente similar a lo ocurrido con el Zn y, así como se dijo en la sección 3.3.1, se debe al comportamiento afín de los iones Cu^{+2} , Ni^{+2} y Zn^{+2} .

Figura 14. Porcentaje de retención de Ni en atmósfera controlada-N₂ con diferentes tratamientos térmicos.

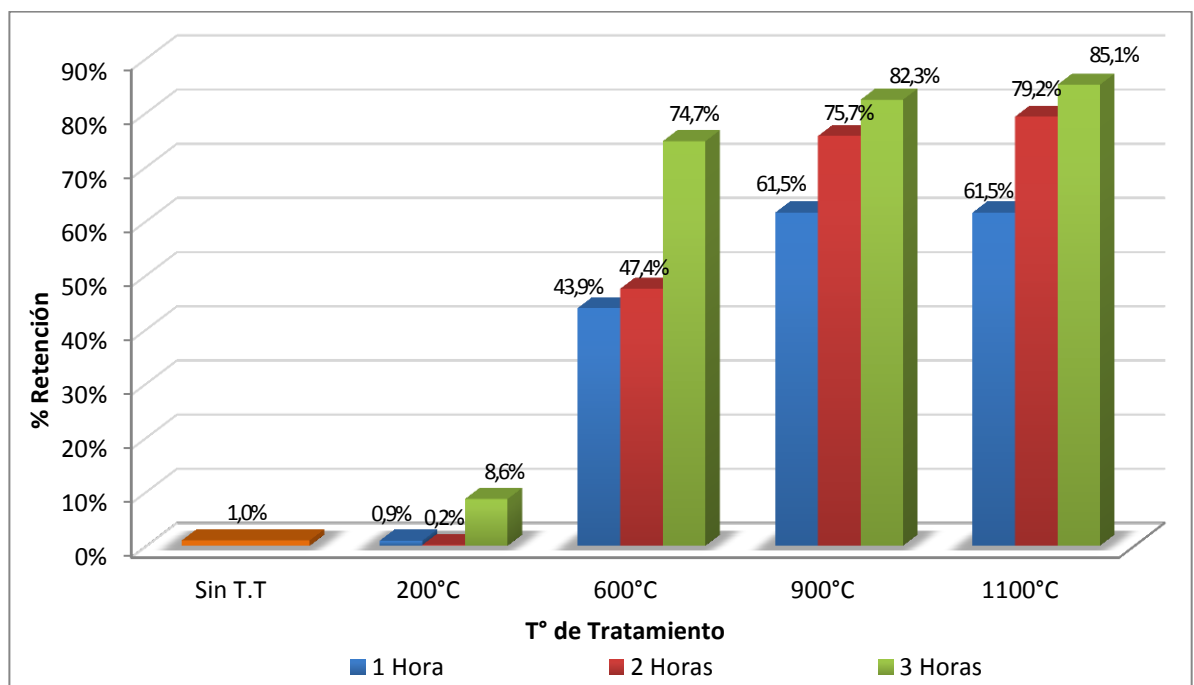


Como se evidencia en las muestras tratadas en atmósfera oxidante, la estabilidad del Ni es menor que la del Zn en arcilla tratada a 200°C. También, en el tratamiento con atmósfera inerte se observa que el tiempo de sostenimiento no juega un papel importante en la estabilidad del Ni para las muestras tratadas a esta temperatura.

A 600°C se observa que la estabilidad del Ni, al igual que la del Zn, depende en gran medida del tiempo de sostenimiento a esta temperatura, y que el porcentaje de retención es mayor que para el Zn en las muestras tratadas durante dos y tres horas. En los tratamientos realizados a 900 y 1100°C se observa que el porcentaje de retención de Ni, aunque menor, es cercano a la retención de Zn. También es de importancia mencionar que, si bien los porcentajes de retención fueron elevados, los resultados en atmósfera oxidante son más satisfactorios en cuanto al porcentaje de retención del Ni.

En la Figura 15 se evidencia el comportamiento del porcentaje de retención de Cu en relación la temperatura y tiempo de sostenimiento en atmósfera inerte. Una de las características más evidentes de este comportamiento es que, en las muestras tratadas a 600°C y a mayores temperaturas, la retención del metal, depende en gran medida del tiempo de tratamiento. Esto se debe posiblemente a la ausencia de oxígeno necesario para oxidar el metal y microencapsularlo en una fase amorfa, lo que le da importancia al tiempo que se tenga para la ocurrencia de reacciones dentro de la muestra. El Cu presenta los niveles más pobres de retención de metal en la arcilla a todas las temperaturas de tratamiento en comparación con el Ni y el Zn. Así mismo, los niveles de retención de Cu son menores que los encontrados en cada una de las temperaturas de tratamiento en atmósfera oxidante.

Figura 15. Porcentaje de retención de Cu en atmósfera controlada-N₂ con diferentes tratamientos térmicos.



3.3.3 Comparación de las concentraciones de los extractos con la normatividad colombiana. En Colombia el cobre, el níquel y el zinc son considerados sustancias de interés sanitario, por lo que el vertimiento de efluentes que contengan estos metales en cuerpos de agua está reglamentado. La legislación existente se presenta a través del Decreto 1594 de 1984 [10], donde se estipulan, entre otros aspectos, los límites permisibles para sustancias de interés sanitario en vertimientos de agua (ver ANEXO G). En el Decreto se encuentran establecidas las concentraciones para el control de la carga de Zn, Cu y Ni, y son respectivamente 5, 3 y 2 mg/L.

Cuando residuos sólidos se desechan en un vertedero de co-disposición, existe la posibilidad de presentarse contaminación en aguas superficiales y subterráneas cercanas, debido a la lixiviación de sustancias peligrosas provenientes de estos desechos. Previendo este riesgo y como manera de mostrar el grado de efectividad de los tratamientos térmicos, en las Figuras 16, 17 y 18 se presentan las gráficas de concentración de metal en el fluido de extracción resultantes del ensayo TCLP Vs. tipo de tratamiento, con una línea recta que indica el límite permisible para los metales estudiados.

Como se observa en las Figuras 16, 17 y 18, es posible deducir qué tratamientos son efectivos en la estabilización de los iones Ni^{+2} , Cu^{+2} y Zn^{+2} . De acuerdo con la legislación mencionada anteriormente, los tratamientos térmicos realizados desde los 600°C logran la estabilización de los tres cationes en estudio, pues para las muestras tratadas a 600, 900 y 1100°C por 1, 2 y 3h de permanencia a cada temperatura, la concentración de los metales en el extracto después de realizado el TCLP es menor que los límites permisibles.

Figura 16. Concentración de Zn en el fluido de extracción para diferentes tratamientos térmicos en atmósfera oxidante

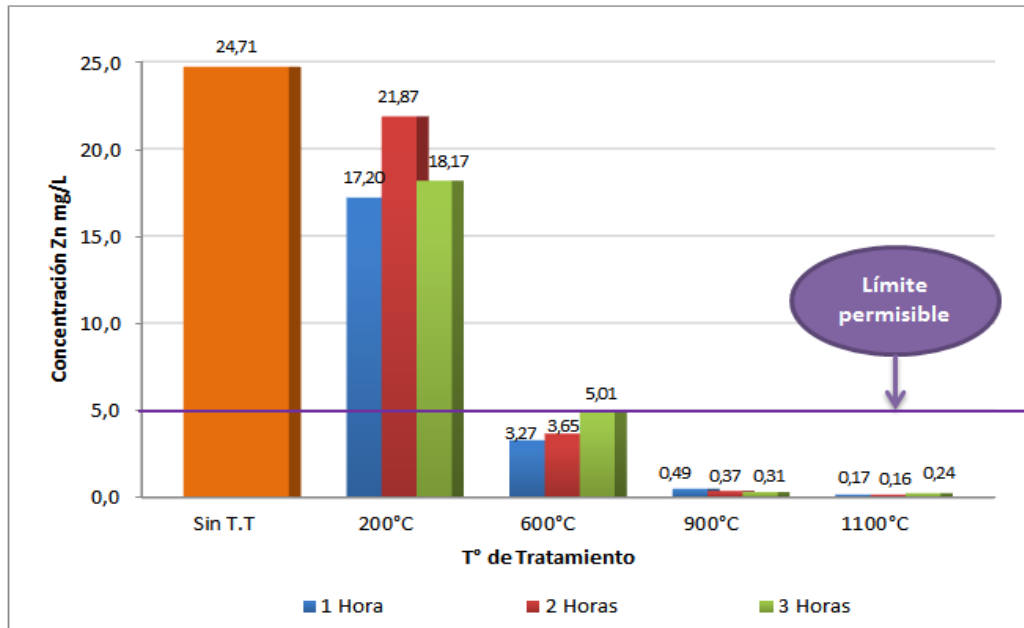


Figura 17. Concentración de Ni en el fluido de extracción para diferentes tratamientos térmicos en atmósfera oxidante.

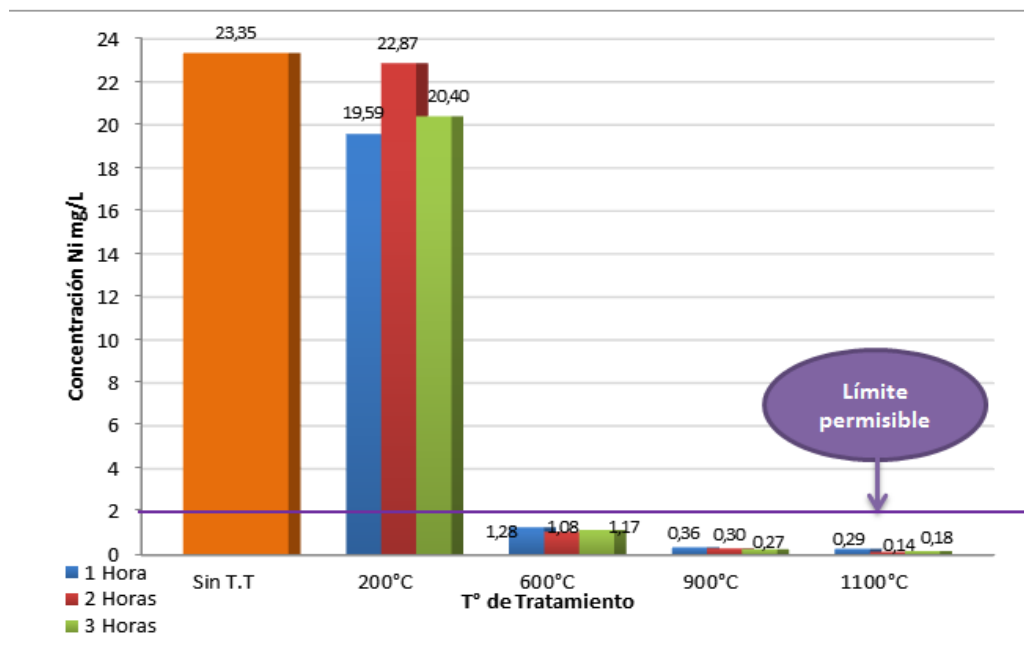
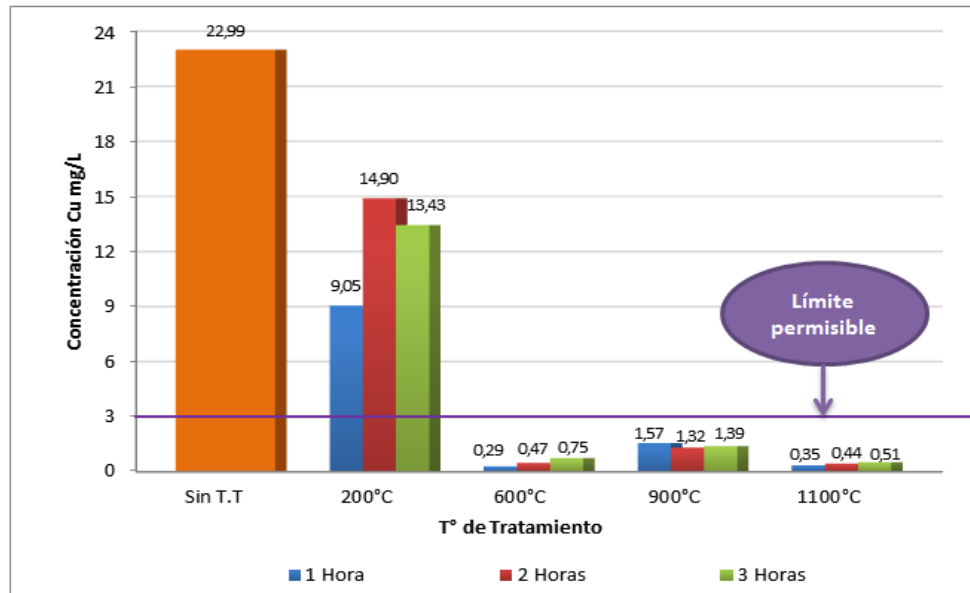


Figura 18. Concentración de Cu en el fluido de extracción para diferentes tratamientos térmicos en atmósfera oxidante.



Las Figuras 19, 20 y 21 corresponden a concentraciones de Zn, Ni y Cu en los fluidos de extracción de las muestras tratadas térmicamente en atmósfera inerte.

Figura 19. Concentración de Zn en el fluido de extracción para diferentes tratamientos térmicos en atmósfera inerte

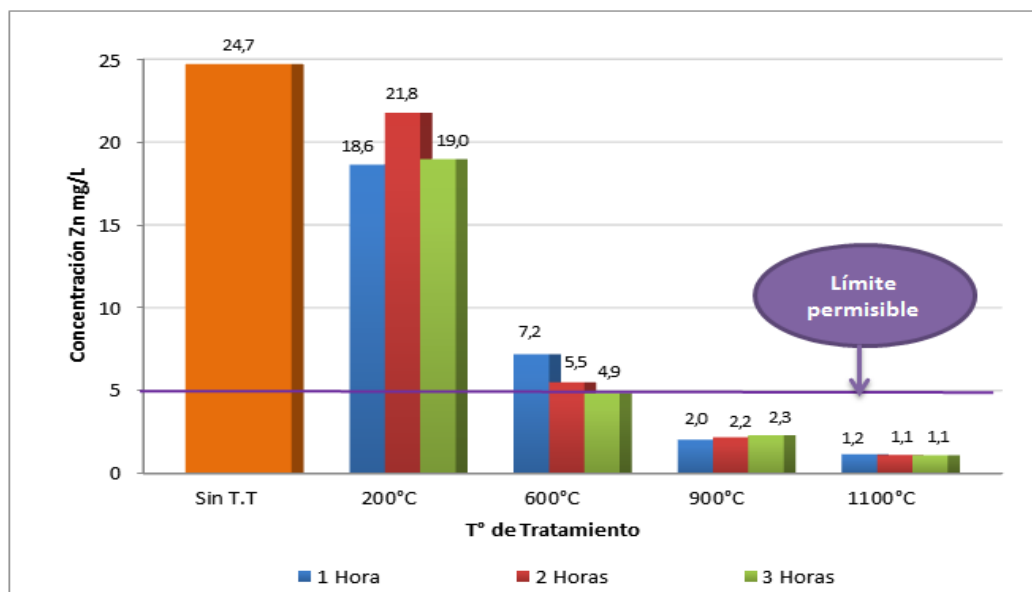


Figura 20. Concentración de Ni en el fluido de extracción para diferentes tratamientos térmicos en atmósfera inerte.

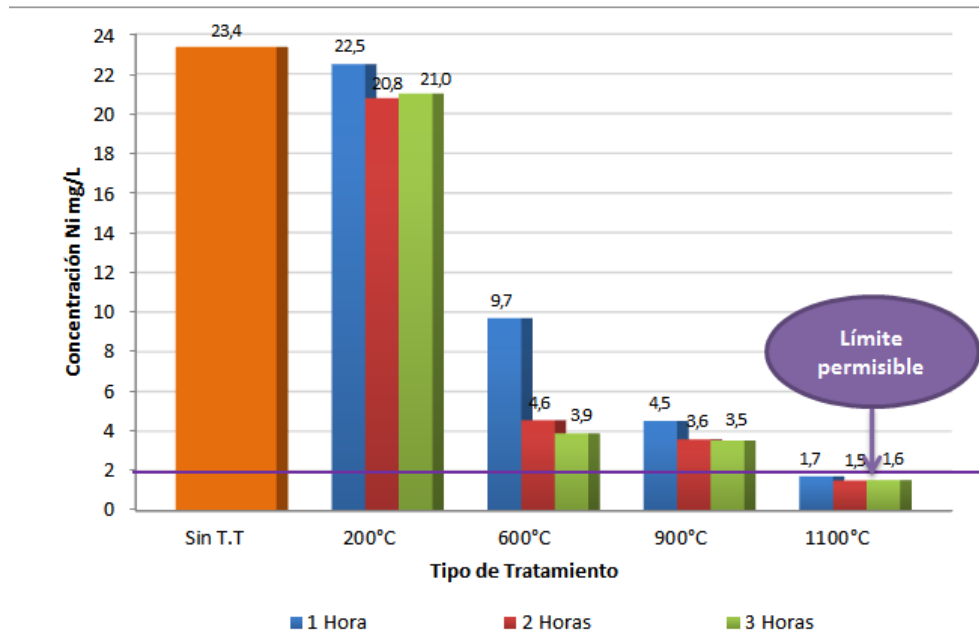
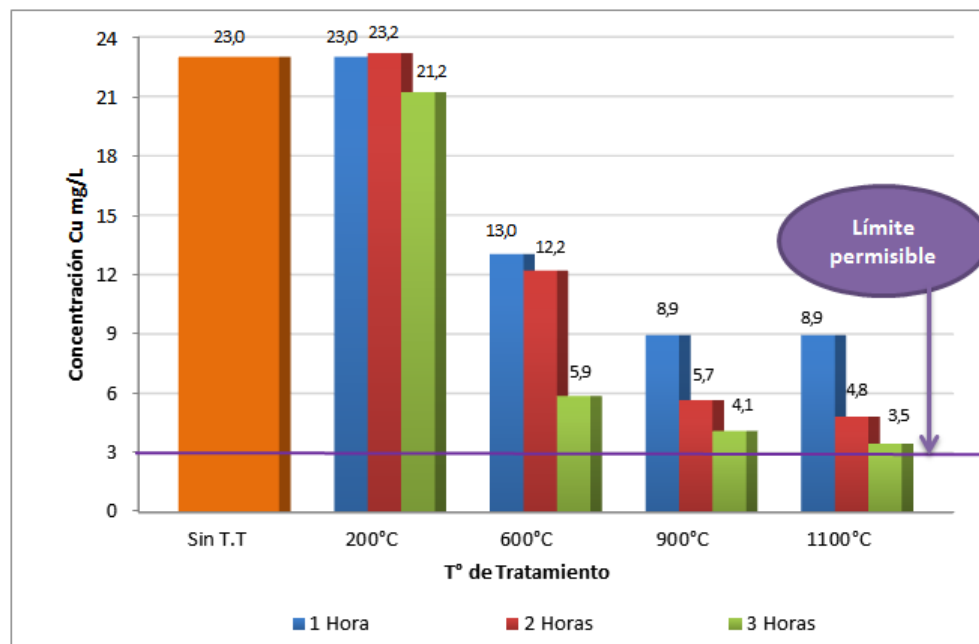


Figura 21. Concentración de Cu en el fluido de extracción para diferentes tratamientos térmicos en atmósfera inerte.



Como se puede observar, las concentraciones de metal en los extractos de las muestras tratadas térmicamente en atmósfera inerte, mostraron comportamientos diferentes para cada ión. Las concentraciones de Zinc liberado son menores que el límite permisible en los tratamientos térmicos a 900 y 1100°C (de 1, 2 y 3h), y el de 600°C por 3 horas. Con respecto al Níquel (ver Figura 20), las concentraciones de los extractos son menores a la normatividad para tratamientos a 1100°C con tiempos de permanencia de 1, 2 y 3h a cada temperatura. Por otra parte, todas las concentraciones de cobre en los fluidos de extracción fueron superiores a los establecidos en el Decreto (véase Figura 21), y por tanto el cumplimiento de la normatividad ambiental en los extractos de las muestras tratadas térmicamente es nulo en este tipo de atmósfera.

En general, se puede observar que los niveles de retención, y por tanto, de estabilización del metal en la arcilla, son mejores y cumplen con la normatividad existente, cuando el tratamiento térmico de inertización se realiza a temperaturas superiores a 900°C para Zn, y a 1100 °C para Ni y Cu, en atmósfera oxidante. Por otra parte el tratamiento térmico en atmósfera inerte (esto es, privada de oxígeno) no garantiza la inmovilización de Cu, aunque se realice a temperaturas tan altas como 1100°C. El tratamiento en atmósfera inerte puede lograr la inmovilización de Zn a temperaturas iguales y superiores a 900°C, y en el caso del Ni esta es solo posible a 1100°C.

Fluidos con contenidos de sustancias de interés sanitario como Cu, Ni y Zn, tienen reconocidos efectos adversos en la salud humana o en cualquier forma de vida. Según este criterio, el Decreto 475 de 1998 que expide las normas técnicas de calidad del agua potable [9], establece concentraciones límites para elementos y compuestos químicos. Esta reglamentación es más restrictiva que la del Decreto 1594 de 1984 [10], y estipula que las concentraciones máximas para Cu, Ni y Zn son respectivamente 1mg/L, 0,02mg/L y 5mg/L [9].

Tanto las muestras sin tratamiento térmico como las tratadas a 200°C en atmósfera oxidante e inerte, no muestran inmovilización de los iones de Ni⁺², Cu⁺² y Zn⁺² que cumpla con el Decreto 475/98, pues las concentraciones de los extractos resultantes del ensayo TCLP superan los límites permisibles. Como la concentración límite no cambia para el Zn, con respecto a este ión los tratamientos efectivos van desde los 600°C en atmósfera oxidante, y en atmósfera inerte desde los 600°C con 3 horas de permanencia (ver Figuras 16 y 19). Para el Cu los extractos que cumplen con la legislación son los que corresponden a muestras tratadas a 600 y 1100°C en atmósfera oxidante, con tiempos de permanencia de 1, 2 y 3 horas a cada temperatura. Con respecto al Ni, las concentraciones de los extractos no están por debajo del límite permisible.

4. CONCLUSIONES

- El aumento de la temperatura de tratamiento térmico, tanto en atmósfera inerte como oxidante, aumenta la estabilidad de los iones Ni^{+2} , Cu^{+2} y Zn^{+2} adsorbidos sobre una arcilla bentonítica modificada con dodesil-sulfato de sodio.
- En general, los resultados de inmovilización de los iones Cu^{+2} , Ni^{+2} y Zn^{+2} en términos de porcentajes de retención, fueron más satisfactorios en las muestras tratadas térmicamente en atmósfera oxidante, que atmósfera inerte, para todas las temperaturas de tratamiento.
- Se observó la presencia de minerales arcillosos como la illita y la montmorillonita en las muestras tratadas hasta 600°C , así como una alta estabilidad de la albita y el cuarzo, que se vieron presentes en las muestras tratadas aún hasta los 900°C y los 1100°C , respectivamente, en ambas atmósferas de tratamiento. Las transformaciones encontradas en las muestras tratadas a altas temperaturas son habituales en el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y son principalmente la transformación de sílice en cristobalita y la evolución de metacaolín-silicato-mullita.
- El tiempo de permanencia del tratamiento térmico a las temperaturas de inertización empleadas, no resultó de gran influencia en la retención de Cu, Ni y Zn en muestras tratadas en atmósfera oxidante. Por otra parte, la cinética más lenta de las transformaciones de fase en atmósfera inerte, especialmente a bajas temperaturas, hace que el nivel de inmovilización, y por tanto el porcentaje de retención de estos metales, sea más bajo.
- Aunque la retención de Cu, Ni y Zn es siempre mayor en los tratamientos realizados en atmósfera oxidante, las concentraciones de los iones en los

extractos de la arcilla tratada tanto en esta atmósfera como en atmósfera inerte de N₂, indican que se logra la estabilización de los metales con tratamientos a partir de los 600°C, y los lixiviados cumplen lo establecido en el Decreto 1594/84.

- Aunque la mejor estabilización Cu, Ni y Zn se logra con tratamientos térmicos en atmósfera oxidante a 1100°C, la opción más recomendable a realizar sería un tratamiento en atmósfera oxidante a 600°C, durante 1 hora y con enfriamiento al aire, pues se logran porcentajes de retención de los 3 metales superiores al 80% y requiere menos gasto energético.

RECOMENDACIONES

En el futuro la investigación podría orientarse al mejoramiento de la retención de los iones metálicos mediante el empleo de agentes formadores de fase amorfa como la sílice y a la aplicación industrial de este proceso para valorizar el material como puede ser en la industria cerámica y de construcción.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] AGUILAR ACERO, Andreina Evaluación de la adsorción competitiva de iones Cu, Ni y Zn sobre arcilla bentonítica modificada con dodecil sulfato de sodio. Trabajo de Grado Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físico- Químicas. Escuela de Ingeniería Química. 2010. 55 p.
- [2] AMADO DUARTE, Elmy Sofía y RUEDA GÓMEZ, Sonia Lucia. Aplicación de arcillas bentoníticas modificadas a la adsorción de iones cobre y zinc en efluentes cianurados. Trabajo de grado Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. 2007. 62 p
- [3] ASTM. Standard Test Methods for Chemical Analysis of Ceramic Whiteware Clays. C323 – 56. 2011.5 p.
- [4] BARRERA FUENTES, Luis Carlos y MARTINEZ CARREÑO, Javier Enrique. Estudio de las mejores condiciones de adsorción de níquel en arcilla caolín de Oiba. Trabajo de Grado Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físico- Químicas. Escuela de Ingeniería Química. 2007. 58 p.
- [5] BELTRAND AVILES, Jeanette y QUIROZ ESTRADA Gabriela. Análisis sobre uso de test SPLP para determinación de peligrosidad extrínseca en residuos mineros masivos. Trabajo de grado Ingeniero de Ejecución en ambiente. Santiago de Chile: Universidad de Santiago de Chile. Facultad de Ingeniería. Departamento de Ingeniería Geográfica. 2004. 149 p.
- [6] BOTASSO, H. G.; RIVERA, J. y FENSEL E. Experiencia en la utilización de residuos industriales en la obra vial. En: Vivienda. Mayo. 2003, vol. 490, p. 50-52.
- [7] CARRIAZO, José; MOLINA, Rafael y MORENO, Sonia. Caracterización estructural y textural de una bentonita. En: Revista Colombiana de Química. 2007, vol.36, no.2, p. 213-223.

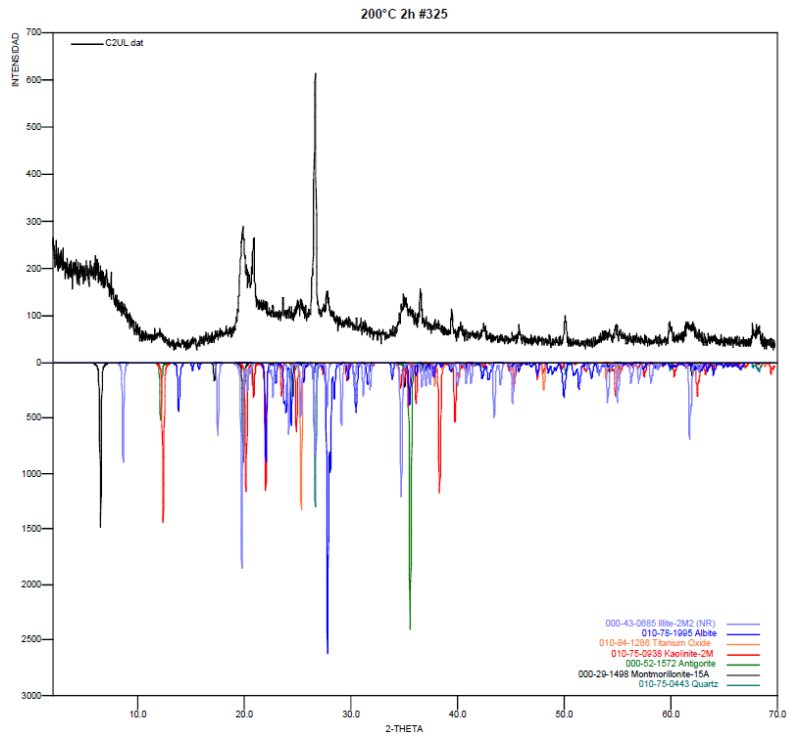
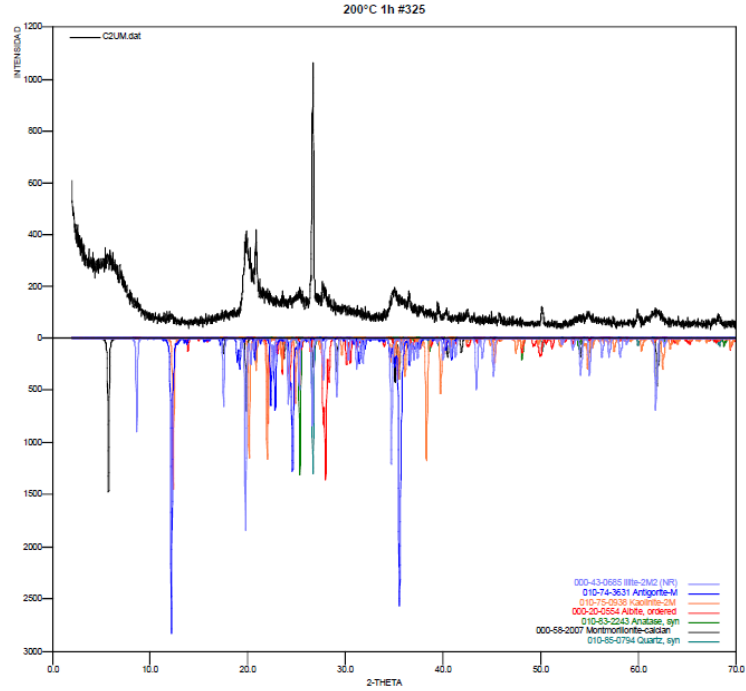
- [8] CASTELLS, Xavier Elías y MOLINA BELTRÁN, Jorge. Valorización de Residuos Mineros de Arsénico, Pentóxido de Vanadio y Escorias por medio de la vitrificación. p. 15-18.
- [9] COLOMBIA. MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL. Decreto número 475 de 1998 (marzo 10). Por el cual se expiden normas técnicas de calidad del agua potable. Bogotá: El ministerio, 1998. 18 p.
- [10] COLOMBIA. MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL. Decreto 159 de 1984 (Junio 26). Por el cual se reglamenta parcialmente el título I de la ley 9 de 1979, así como el capítulo II del título VI - parte III - libro II y el título III de la parte III - libro I - del Decreto 2811 de 1974 en cuanto a usos del agua y residuos líquidos. Bogotá: El ministerio, 1984.
- [11] CORNELL Rochelle M y SCHWERTMANN Udo. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. Weinheim: 2003. p. 664.
- [12] DAVIDSO, George. Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds. Royal Society of Chemistry. 534 p.
- [13] Environmental Protection Agency. Toxicity characteristic leaching procedure. METHOD 1311. 1992. 35 p.
- [14] GRIFFITHS, A. J y WILLIAMS K. P. Reduction and treatment of waste in power generation. En: Springer. 2007. p. 259–271.
- [15] MADEJOVA, J. FTIR techniques in clay mineral studies. En: Elsevier. Mayo. 2002. 10 p.
- [16] MORALES GÜETO, Juan. Tecnología de los Materiales Cerámicos. España: Ediciones Díaz de Santos. 2005. 400p
- [17] OCHOA, Y; ORTEGÓN, Y; VARGAS, M y RODRÍGUEZ PÁEZ, J. E. SÍNTESIS DE TiO₂, FASE ANATASA, POR EL MÉTODO PECHINI. En: Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. Julio. 2003. p 931-937.
- [18] ÖNAL, M y SARIKAYA, Y. Thermal behavior of a bentonite. En: Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2007, vol. 90, no 1, p. 167–172.

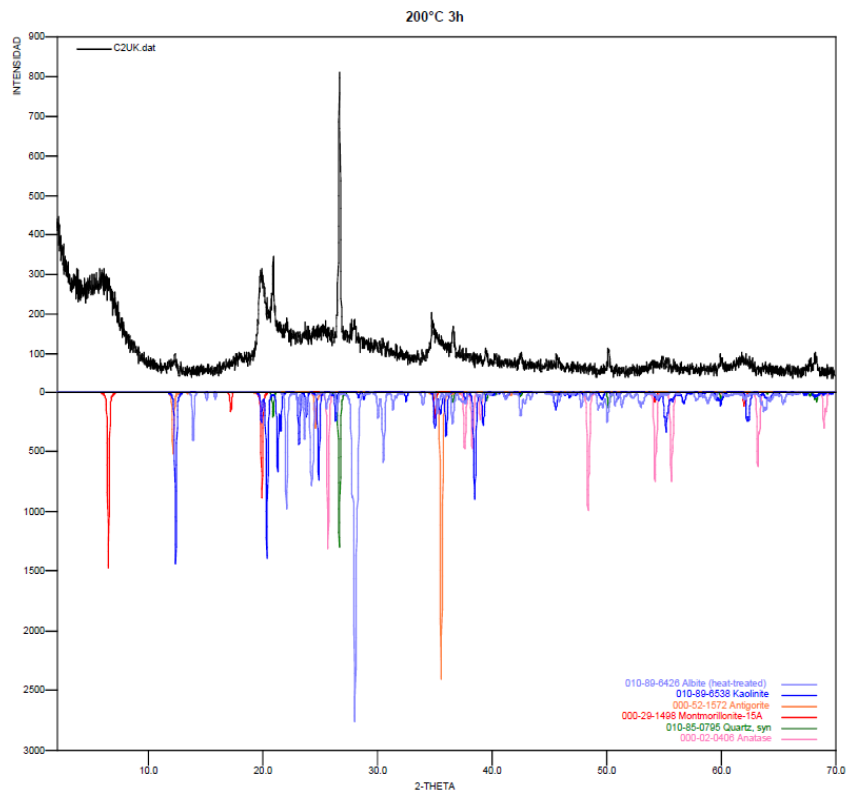
- [19] PEREZ GONZALO, David. Inertización de residuos industriales. [Diapositivas]. Albacete: 2011. 136 diapositivas.
- [20] PICASSO, Gino y SUN KOU, María del Rosario. Aplicaciones tecnológicas de las arcillas modificadas. En: Revista de la Sociedad Química del Perú. Enero-marzo. 2008, vol.74, no.1, p. 57-74. ISSN 1810-634X.
- [21] REYES ECHEVERRÍA, José Andrés. Adsorción de Ni^{3+} de efluentes de la industria de electrorecubrimientos mediante arcillas naturales modificadas. Trabajo de maestría Ingeniería Metalúrgica. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físico- Químicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales 2007. 113 p.
- [22] RODRIGUEZ CASTRO, Leidys Marleyn; TERÁN ACUÑA, Natalia y VARGAS CONTRERAS, Sady Giovanni. Modificación de una arcilla natural mediante dodecil-sulfato de sodio para aumentar la capacidad de captación de cobre, níquel y zinc en solución acuosa. Trabajo de Grado Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físico- Químicas. Escuela de Ingeniería Química. 2008. 53 p.
- [23] SAAVEDRA BOLIVAR Daisy Ximena. Evaluación de una arcilla bentonítica modificada para flocular aceites presentes en efluentes industriales. Trabajo de grado Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. 2009. 58 p.
- [24] VADILLO PÉREZ, Iñaki et al. Contaminación por lixiviados de vertederos de residuos sólidos urbanos en acuíferos carbonatados: Vertedero de la mina. En: Jornadas sobre la contaminación de las aguas subterráneas: un problema pendiente. 1998. p 313-320.

ANEXOS

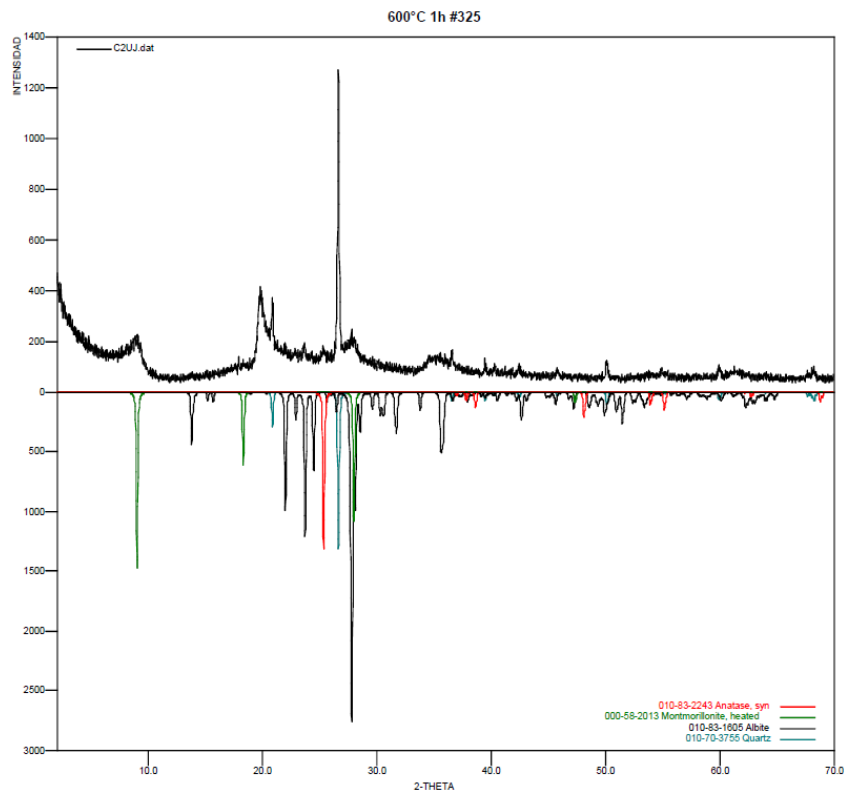
ANEXO A. DIFRACTOGRAMAS MUESTRAS TRATADAS TÉRMICAMENTE EN ATMÓSFERA OXIDANTE

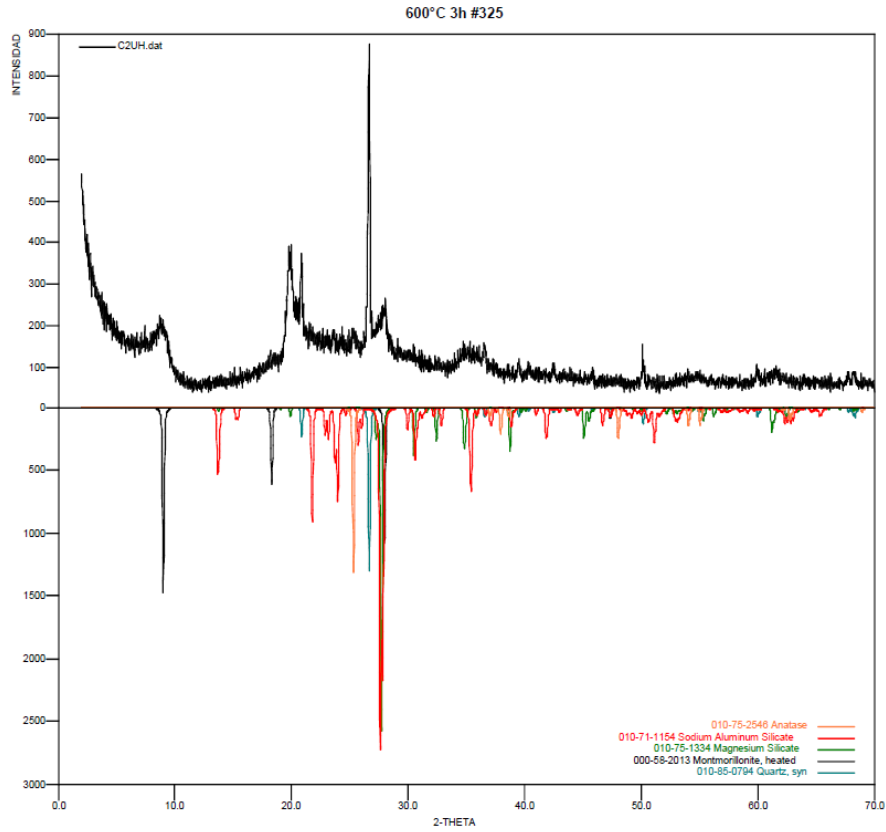
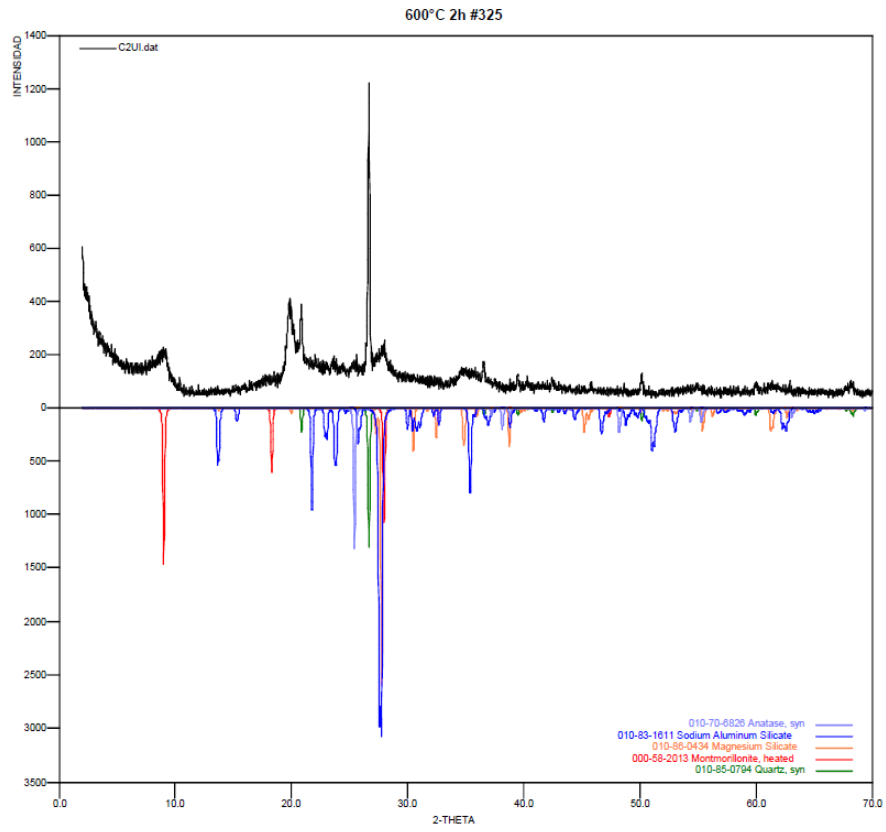
1. Tratamientos térmicos de 1, 2 y 3 horas a 200°C en atmósfera oxidante



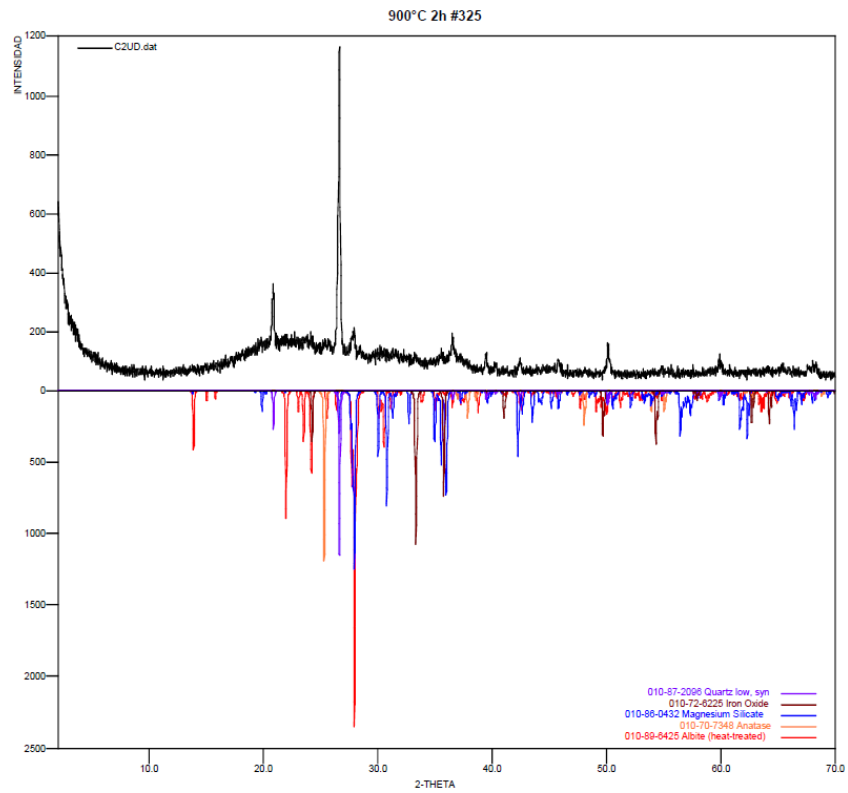
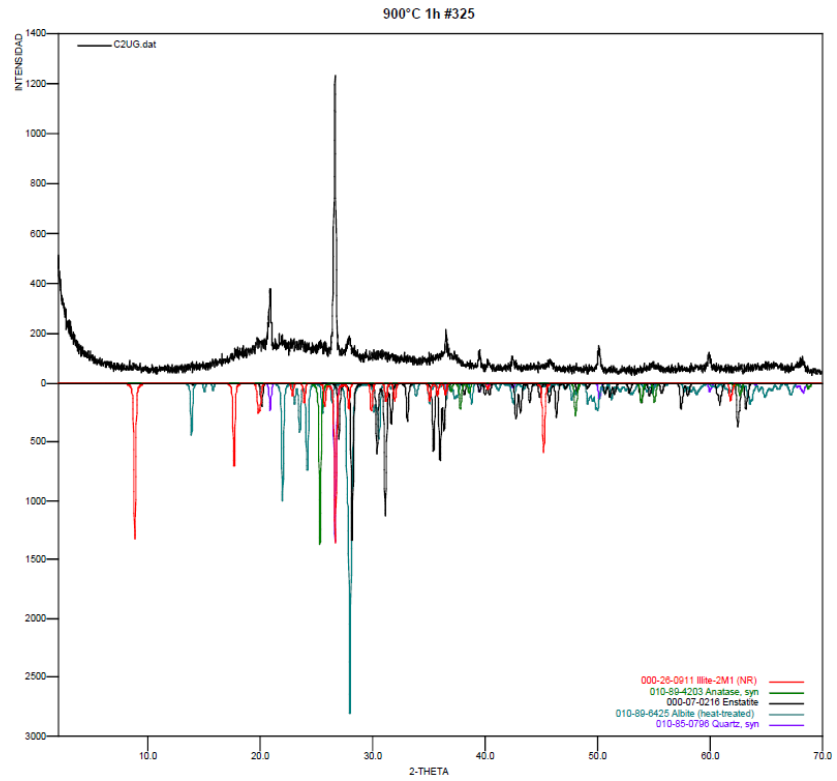


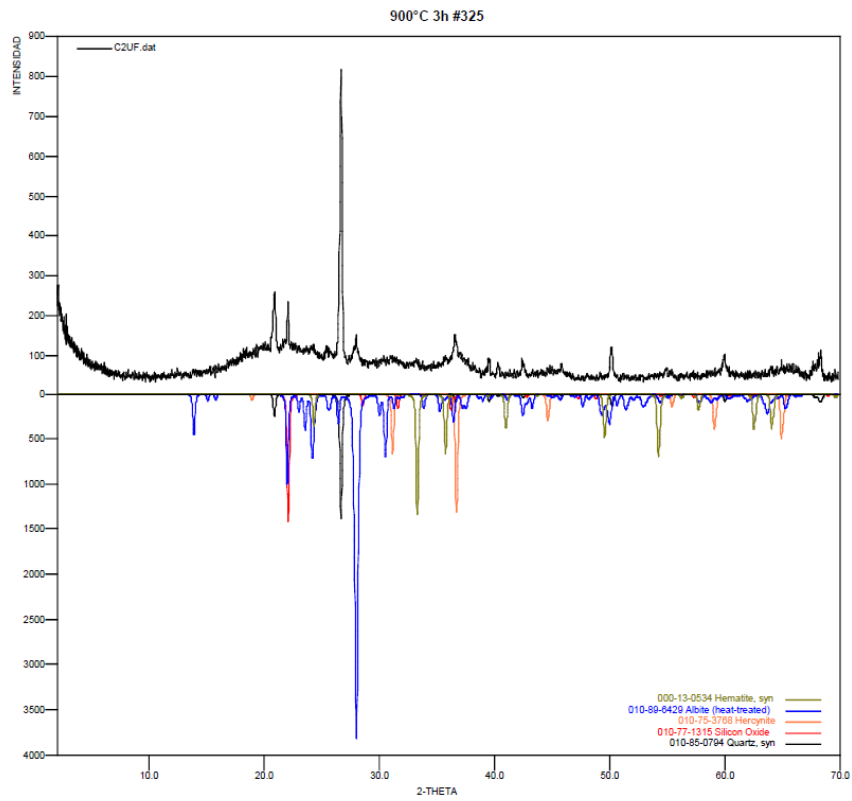
2. Tratamientos térmicos de 1, 2 y 3 horas a 600°C en atmósfera oxidante



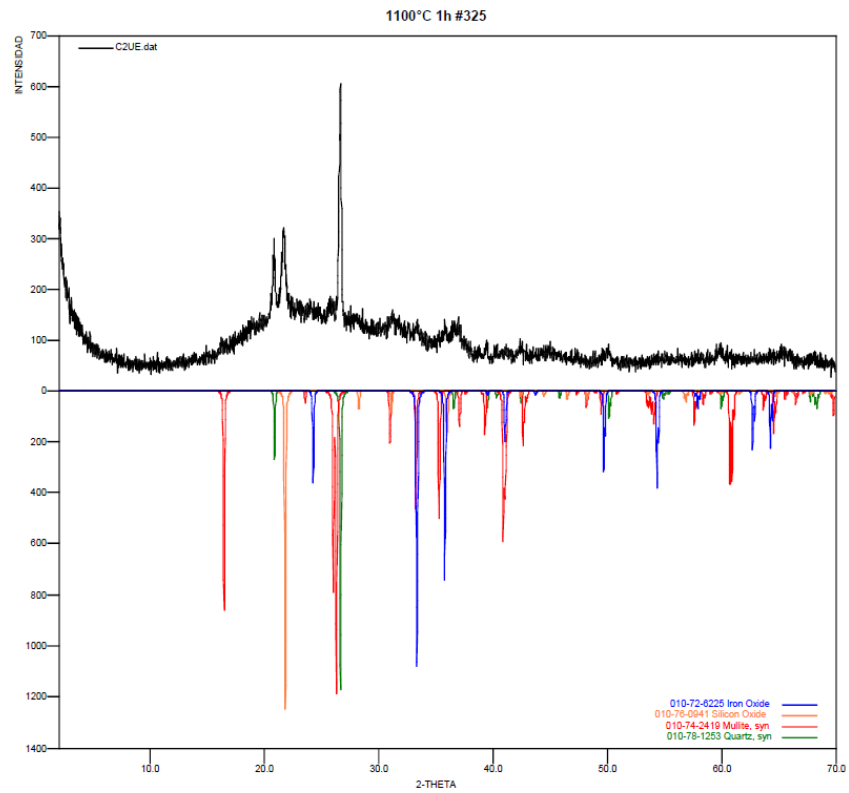


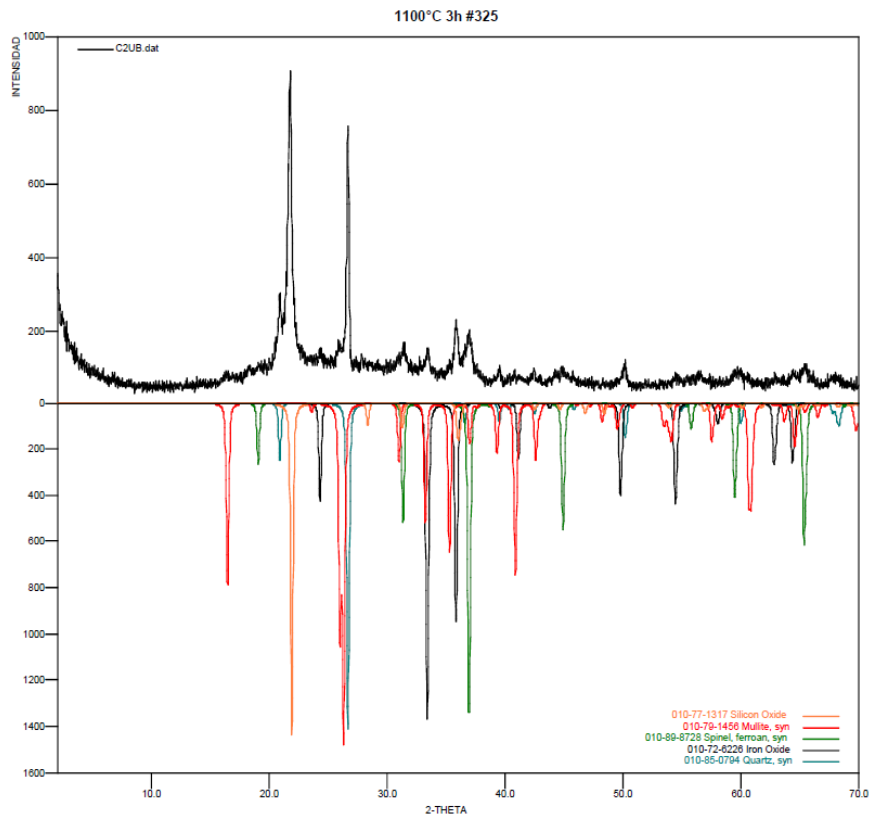
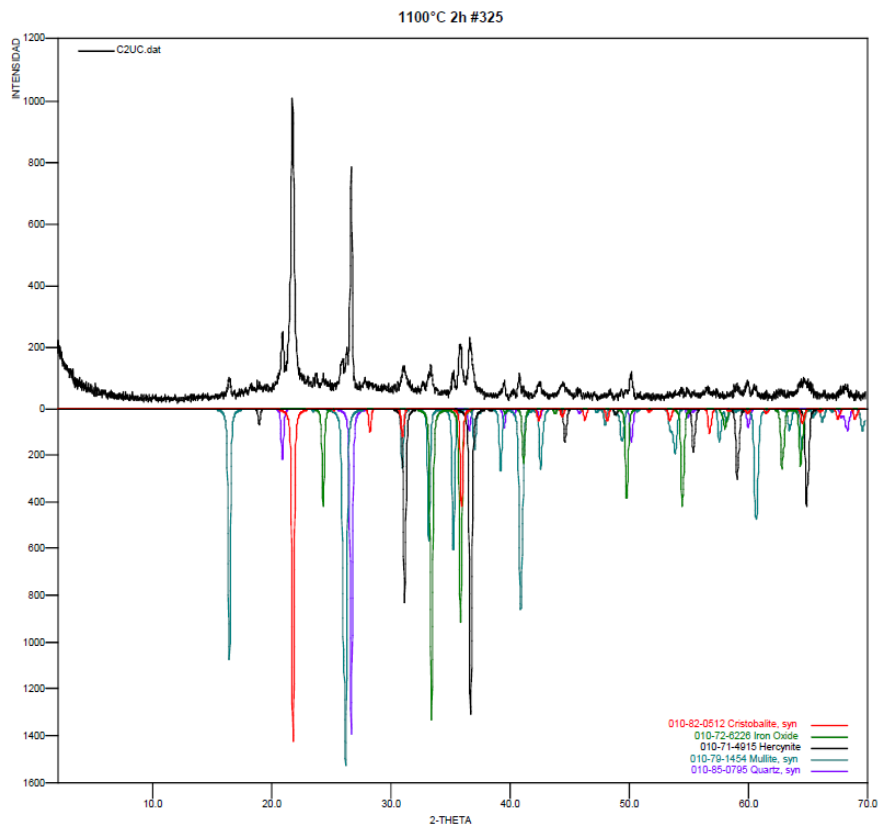
3. Tratamientos térmicos durante 1, 2 y 3 horas a 900°C en atmósfera oxidante





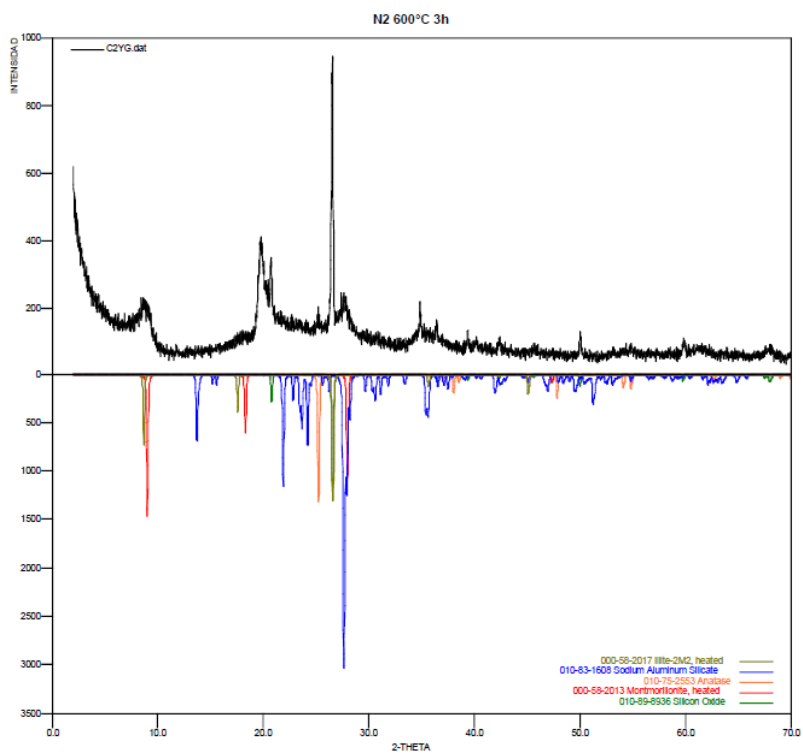
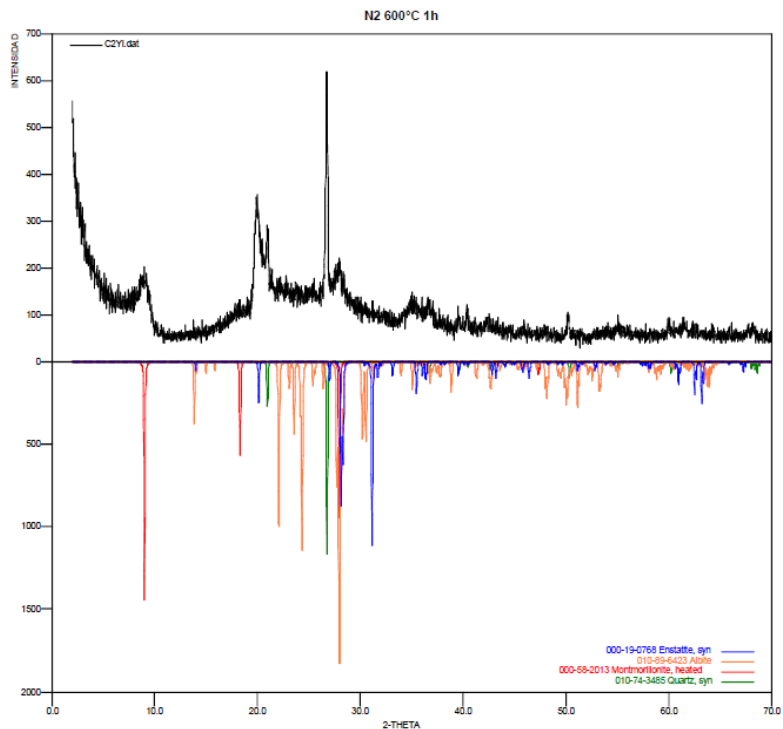
4. Tratamientos térmicos durante 1, 2 y 3 horas a 1100°C en atmósfera oxidante



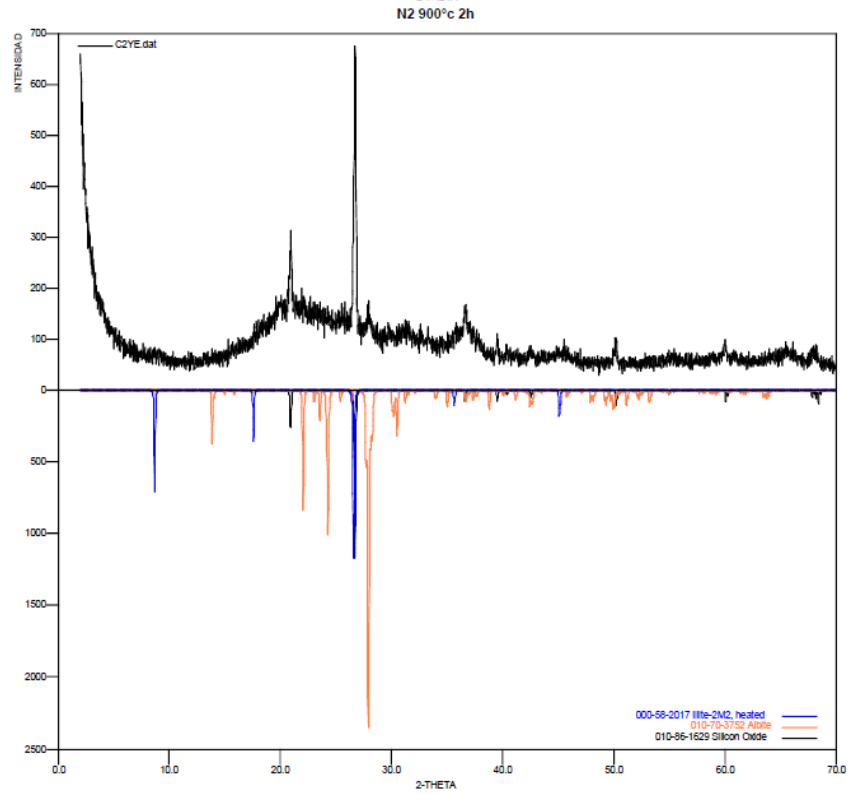
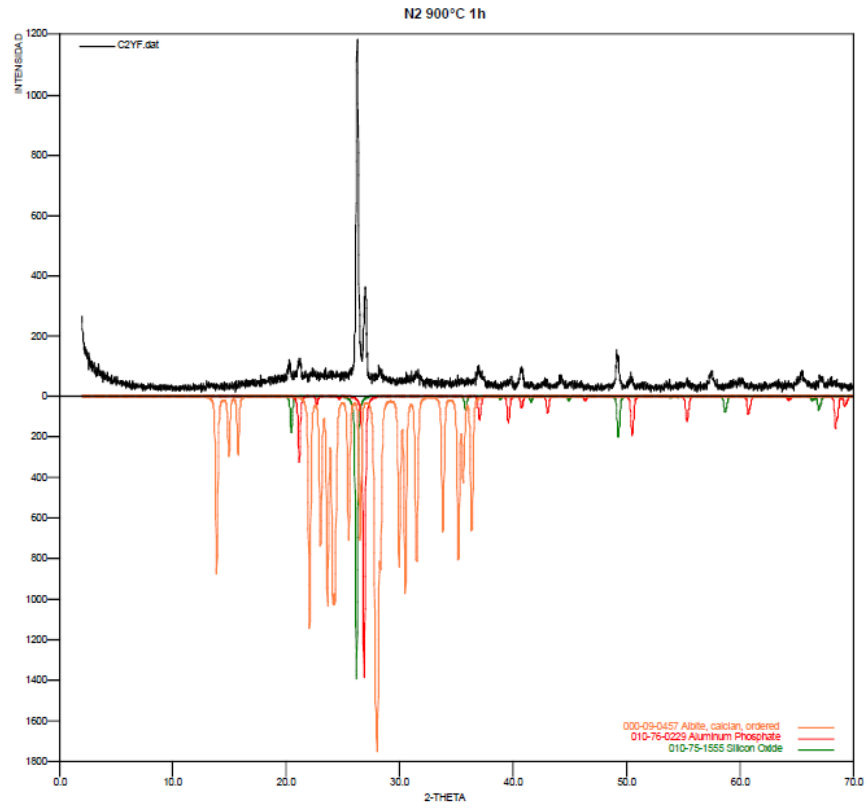


ANEXO B. DIFRACTOGRAMAS MUESTRAS TRATADAS TÉRMICAMENTE EN ATMÓSFERA INERTE

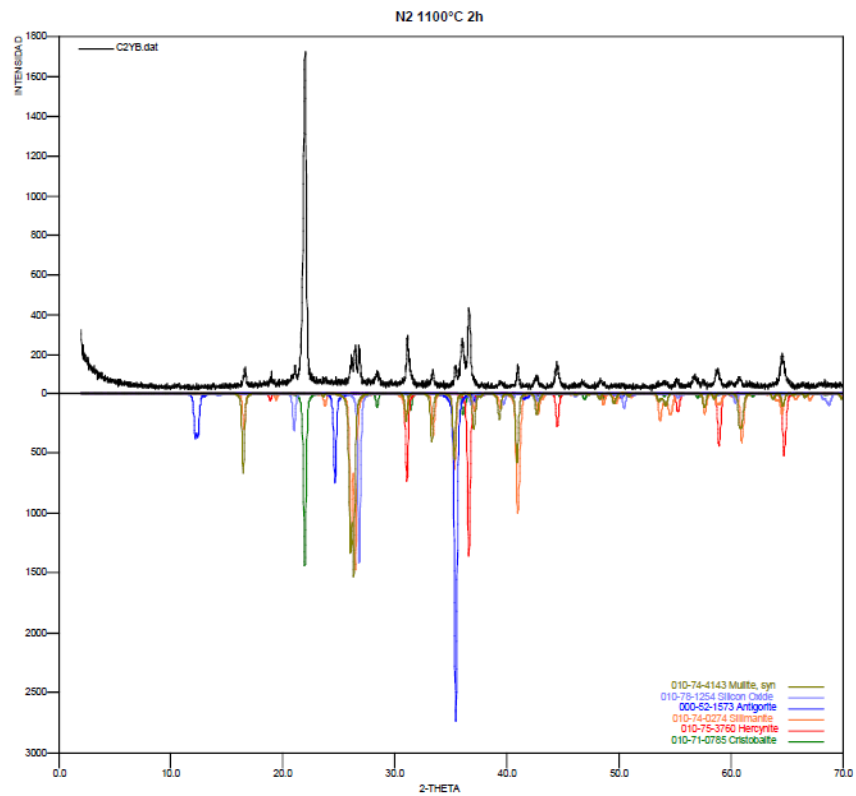
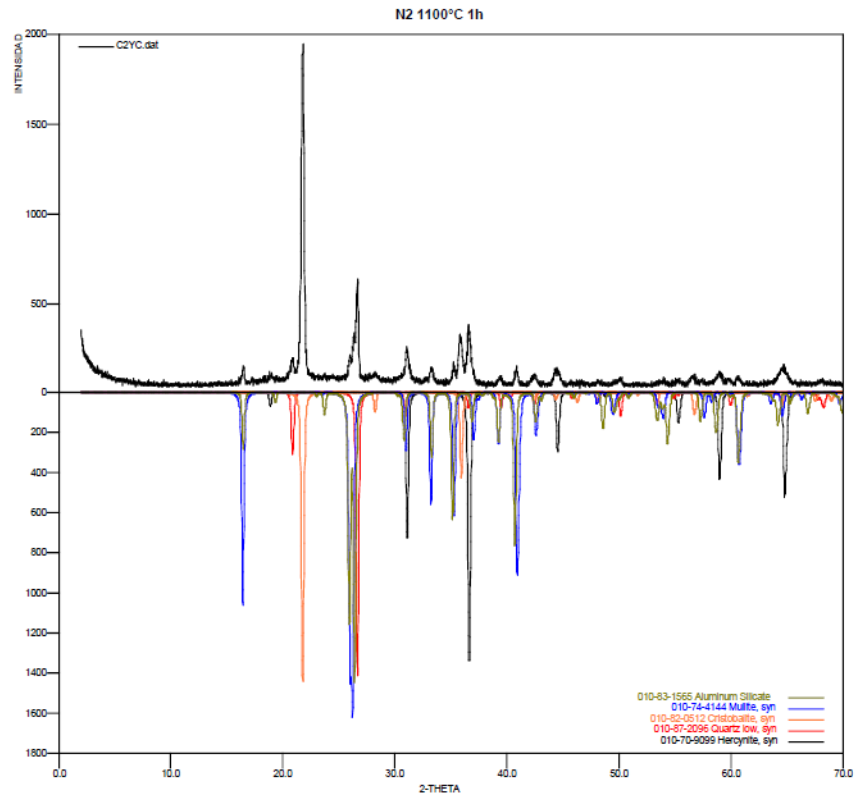
1. Tratamientos térmicos durante 1 y 3 horas a 600°C en atmósfera inerte



2. Tratamientos térmicos durante 1 y 2 horas a 900°C en atmósfera inerte

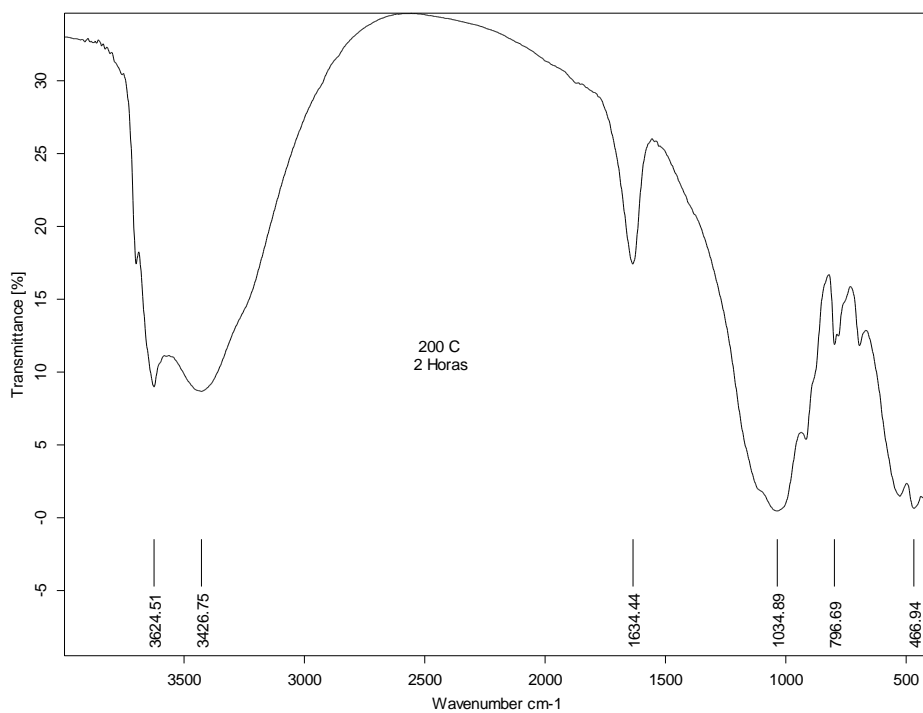
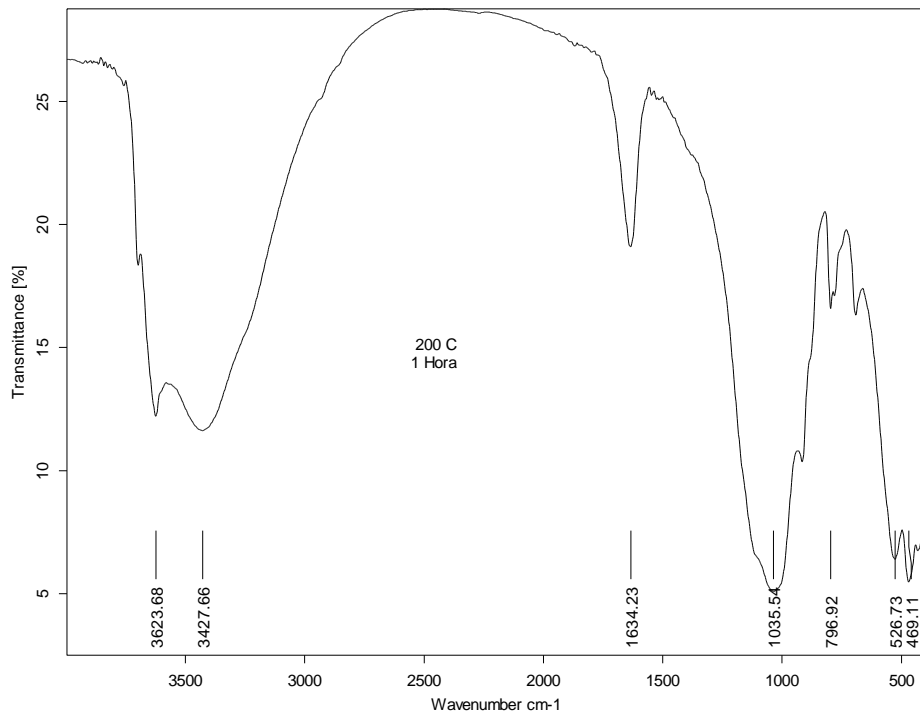


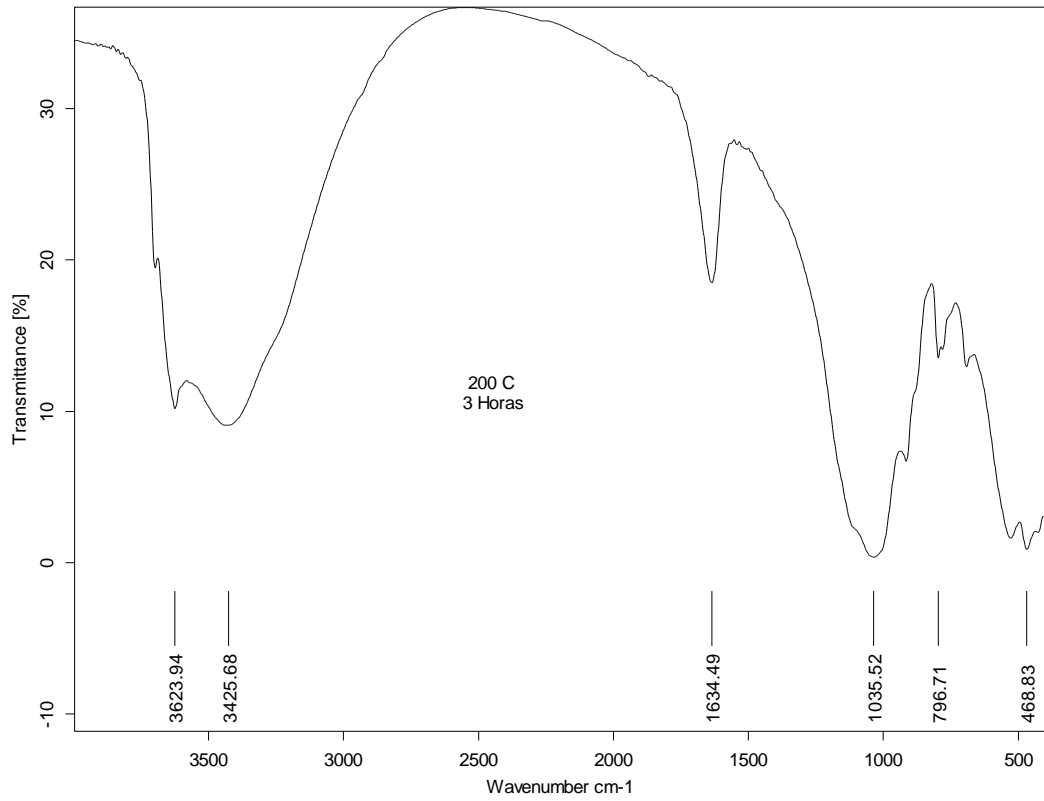
3. Tratamientos térmicos durante 1 y 2 horas a 1100°C en atmósfera inerte



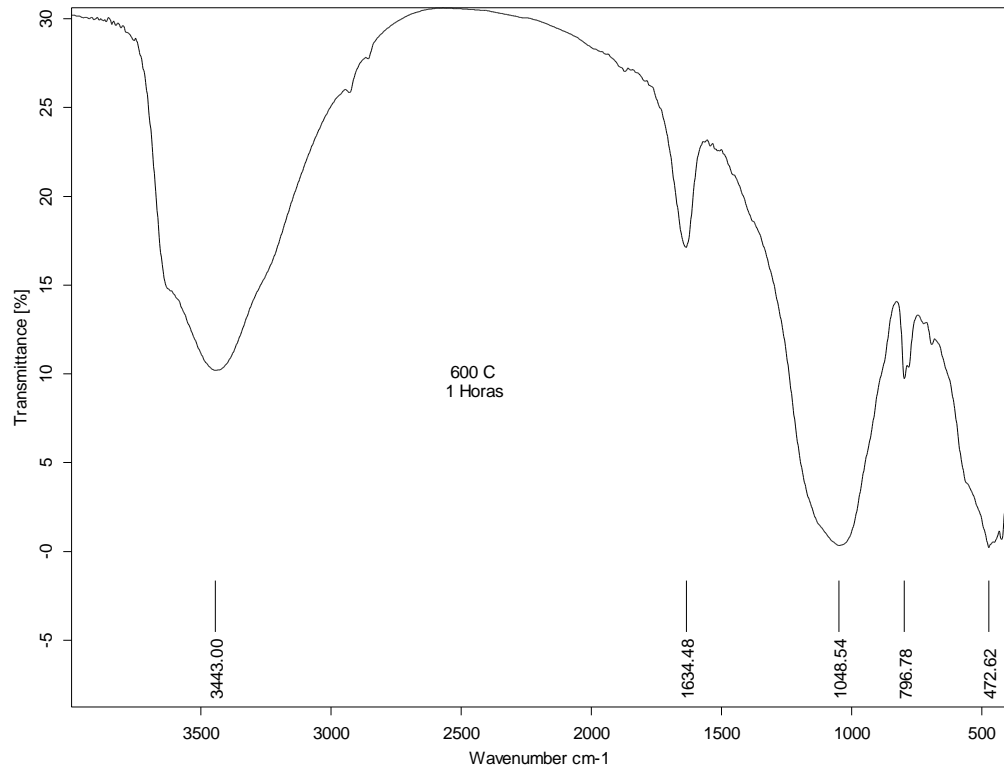
ANEXO C. ESPECTROS IR MUESTRAS TRATADAS TERMICAMENTE EN ATMÓSFERA OXIDANTE

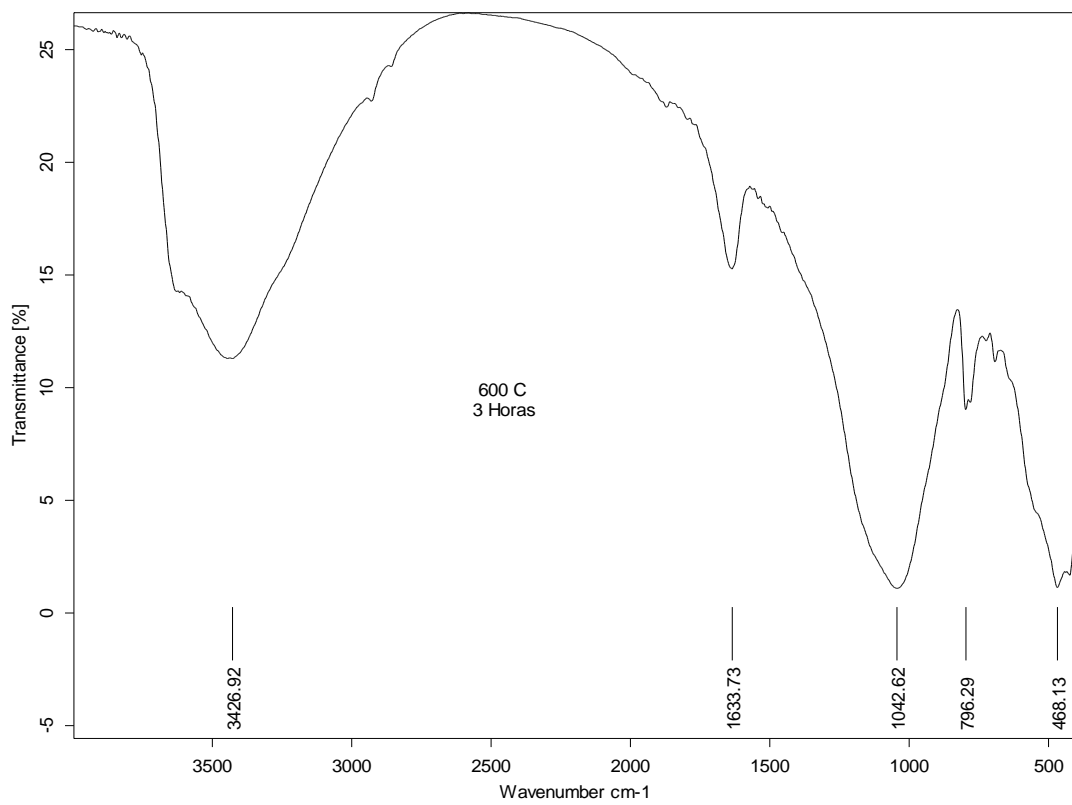
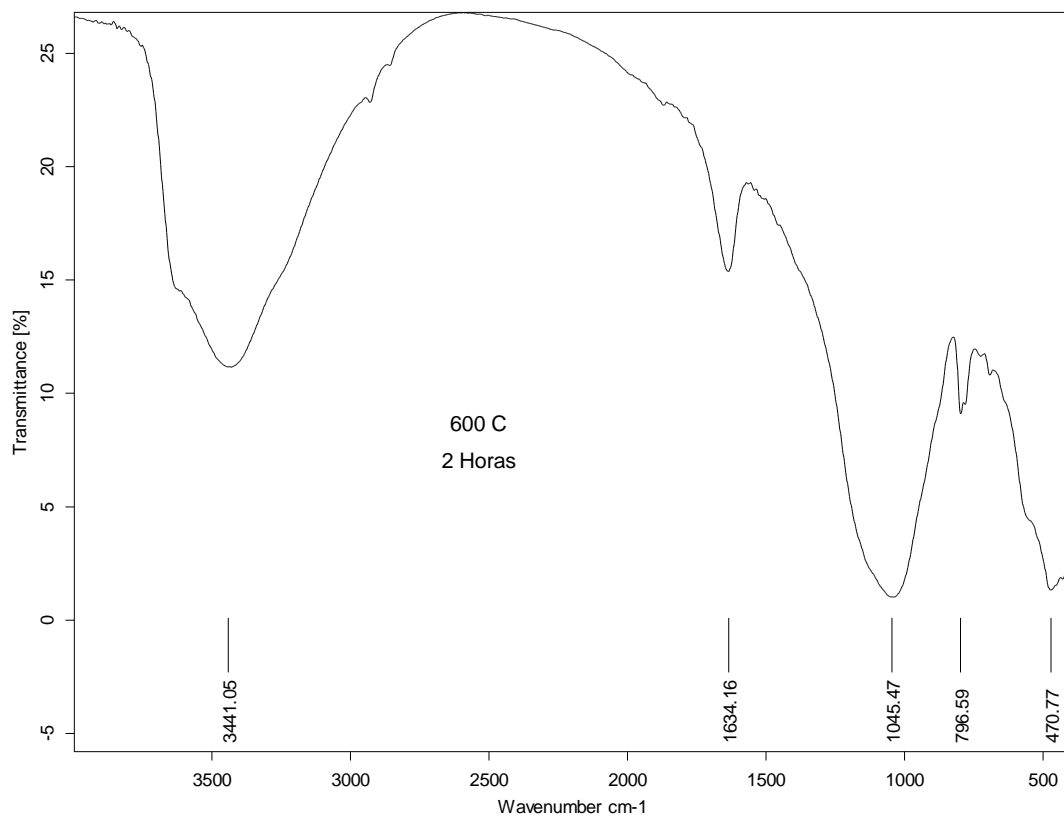
1. Tratamientos térmicos durante 1, 2 y 3 horas a 200°C en atmósfera oxidante



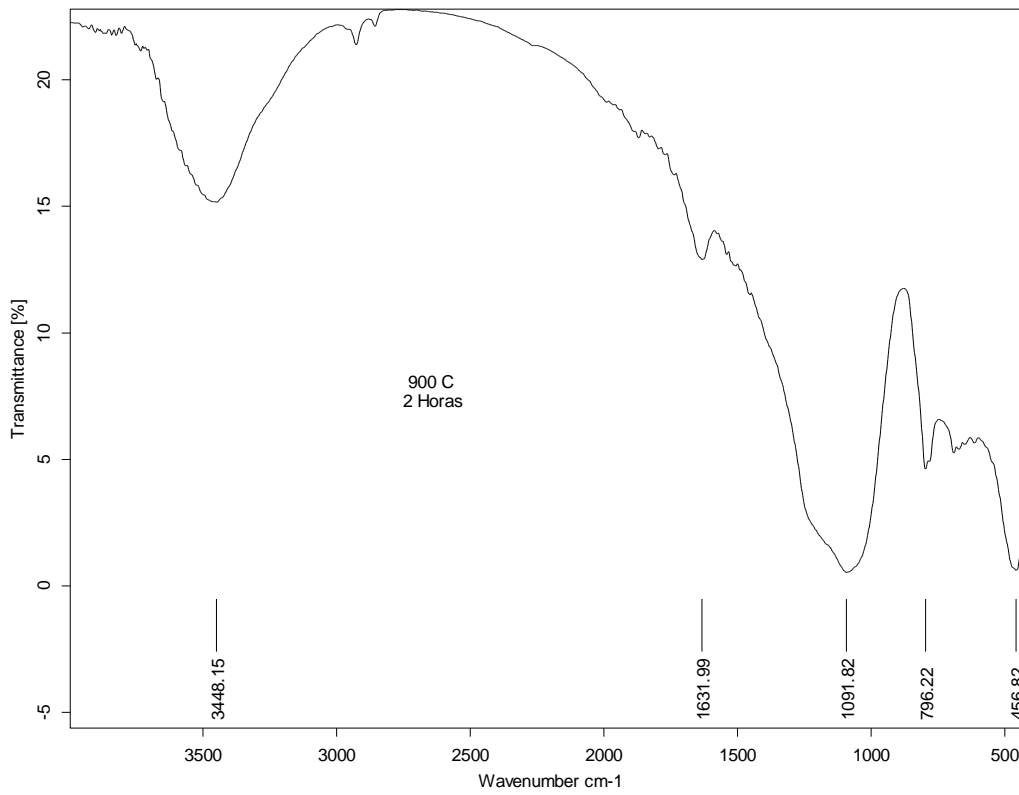
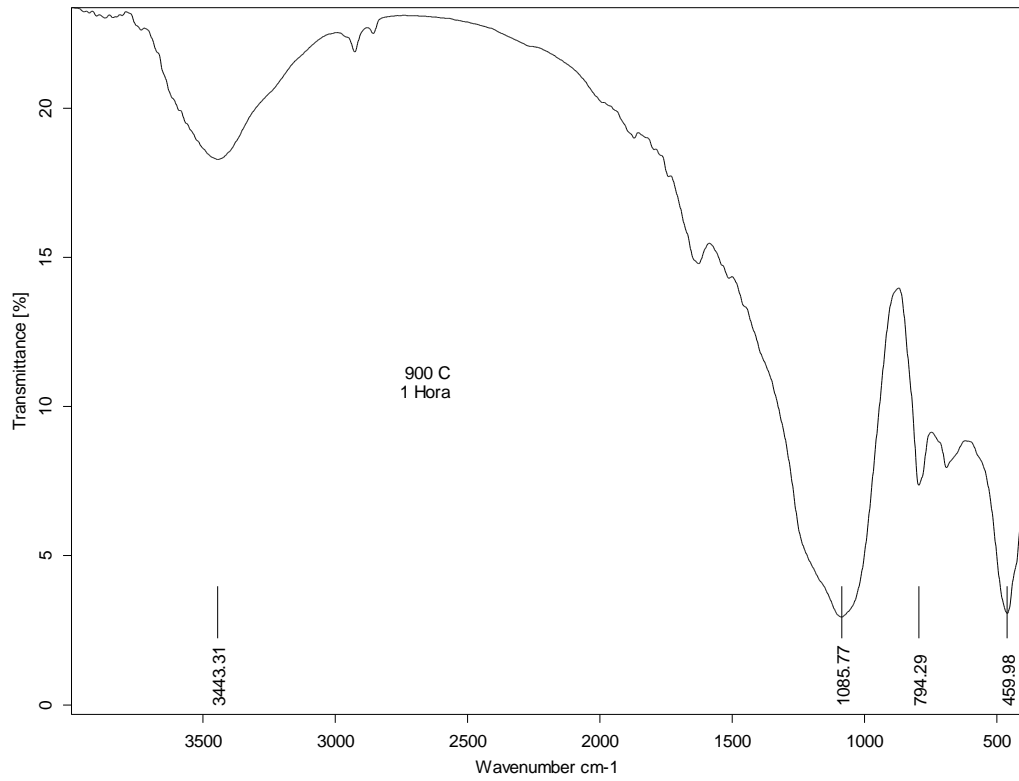


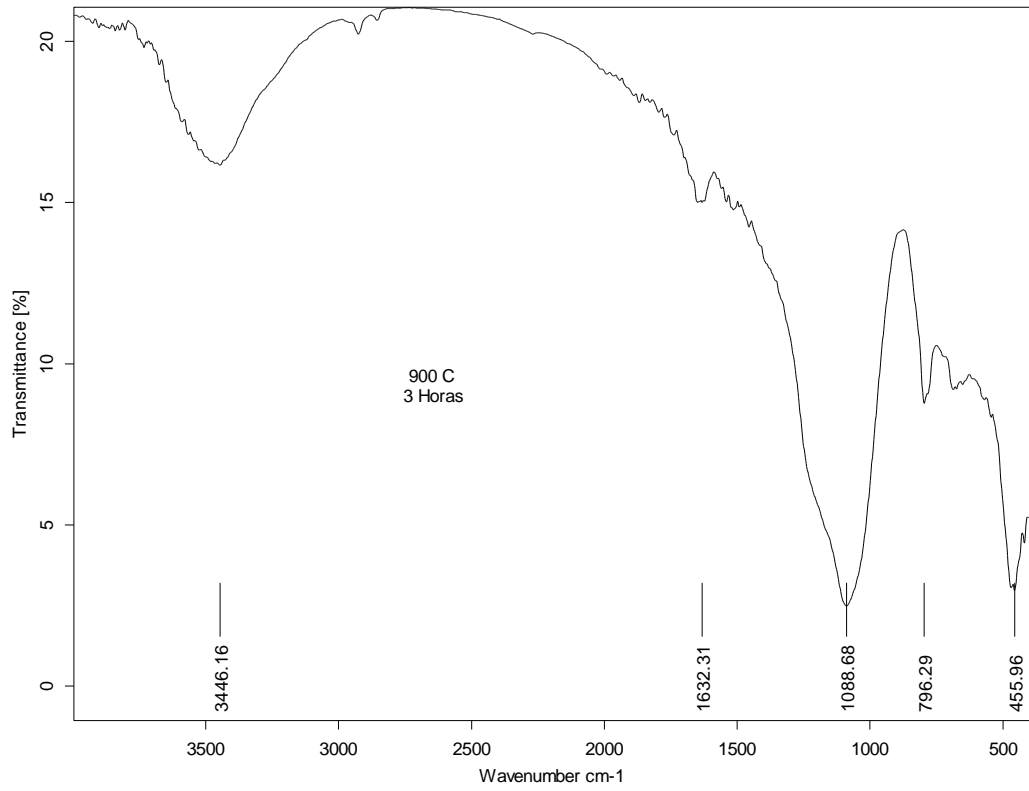
2. Tratamientos térmicos durante 1, 2 y 3 horas a 600°C en atmósfera oxidante



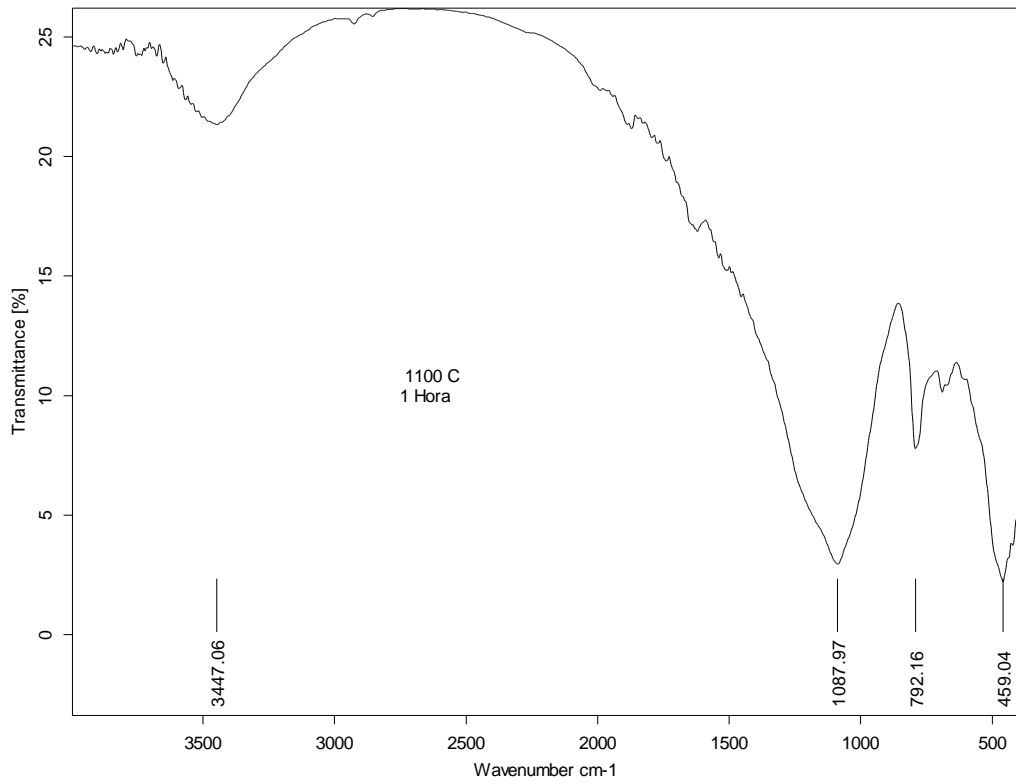


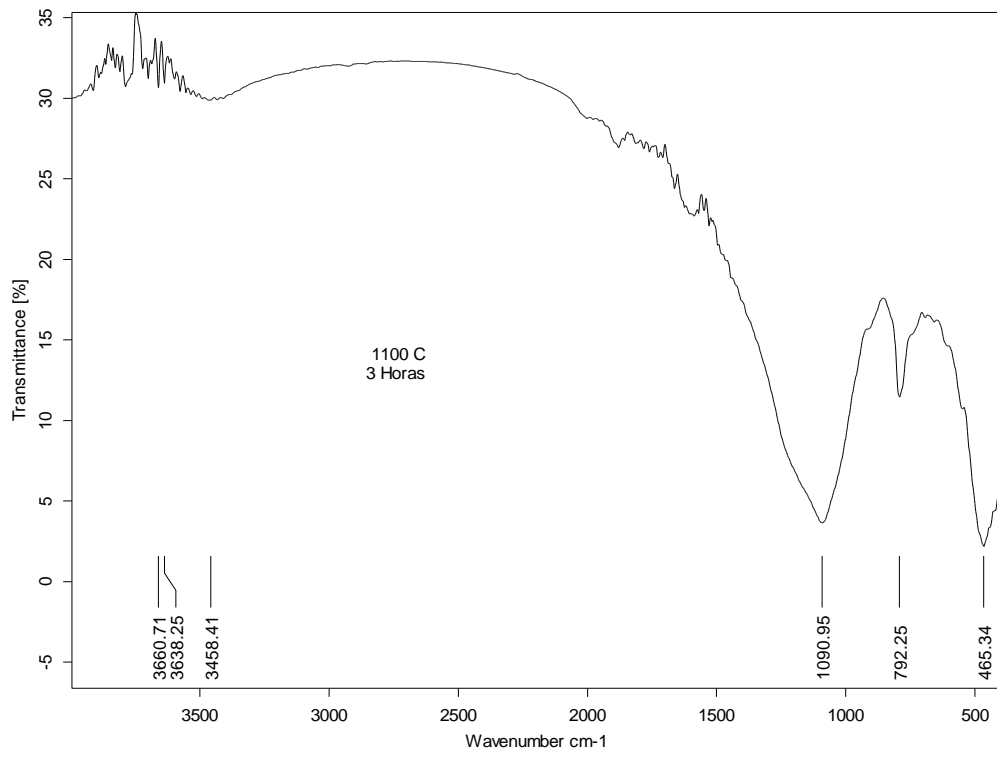
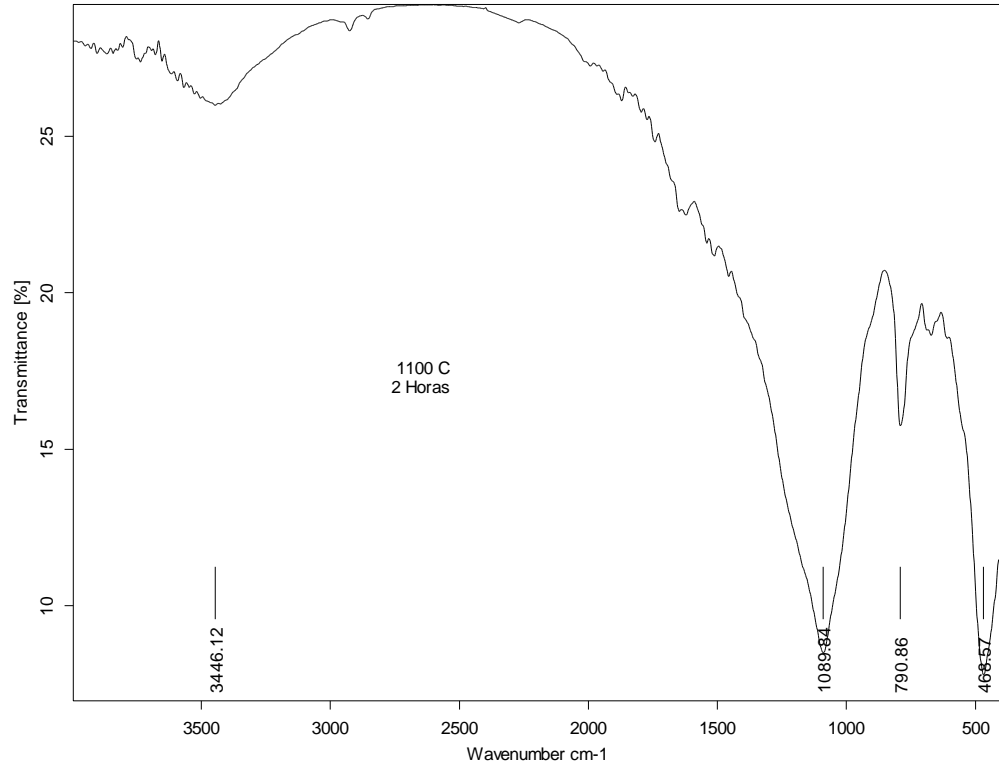
3. Tratamientos térmicos durante 1, 2 y 3 horas a 900°C en atmósfera oxidante





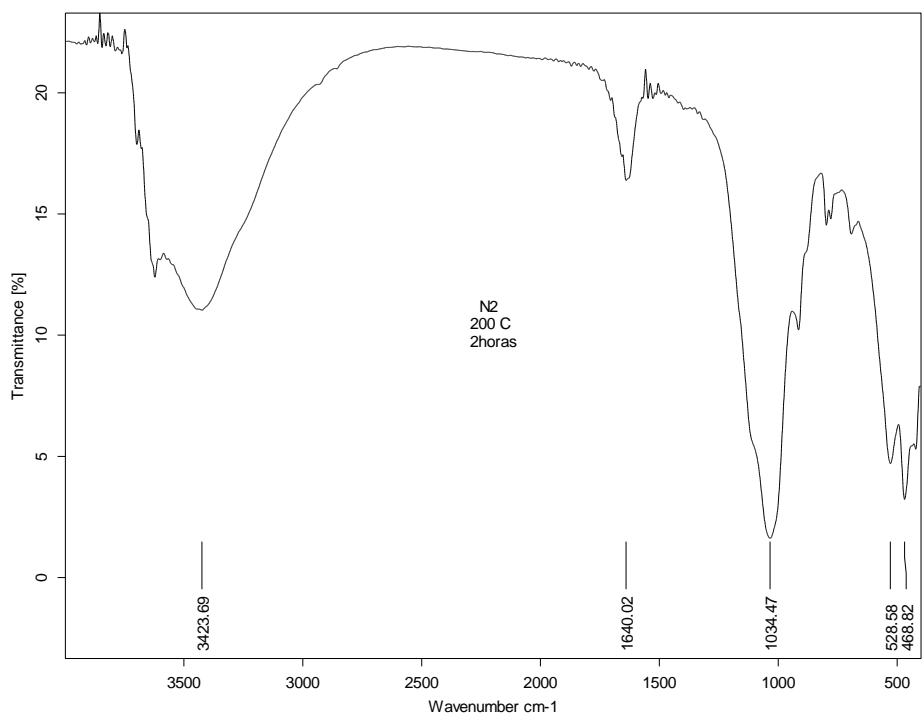
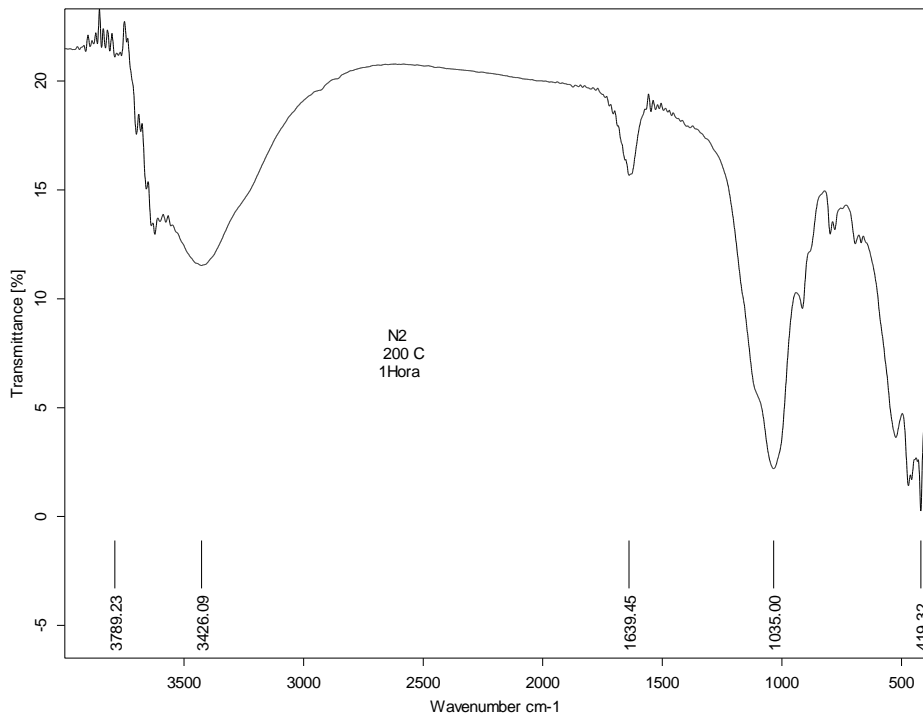
4. Tratamientos térmicos durante 1, 2 y 3 horas a 1100°C en atmósfera oxidante

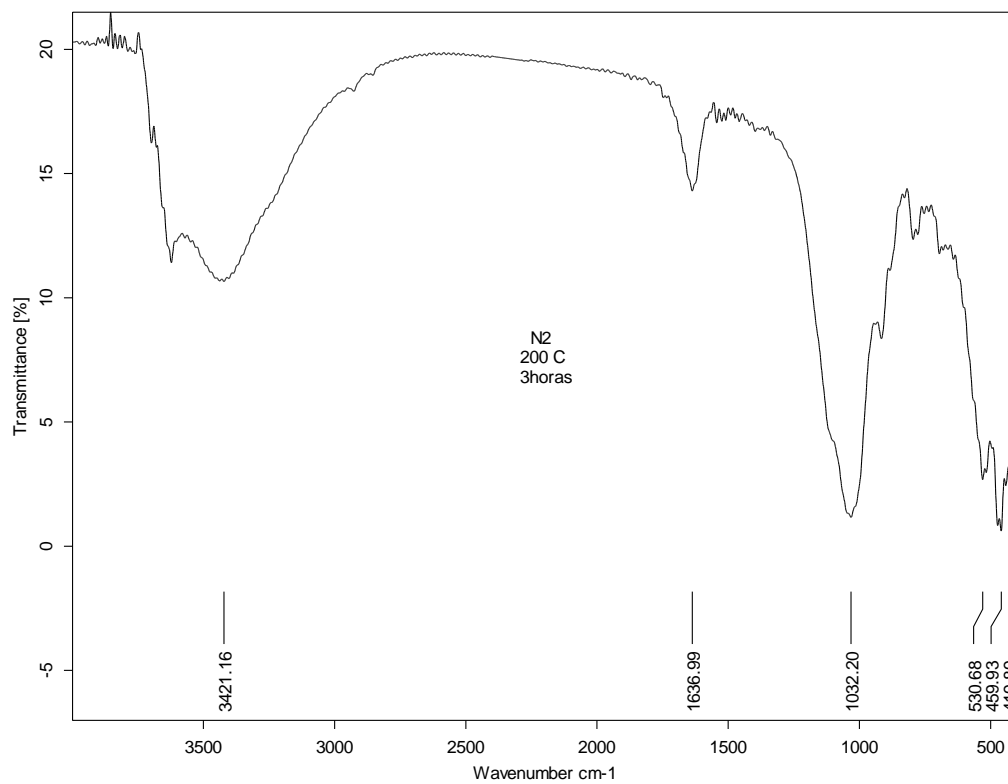




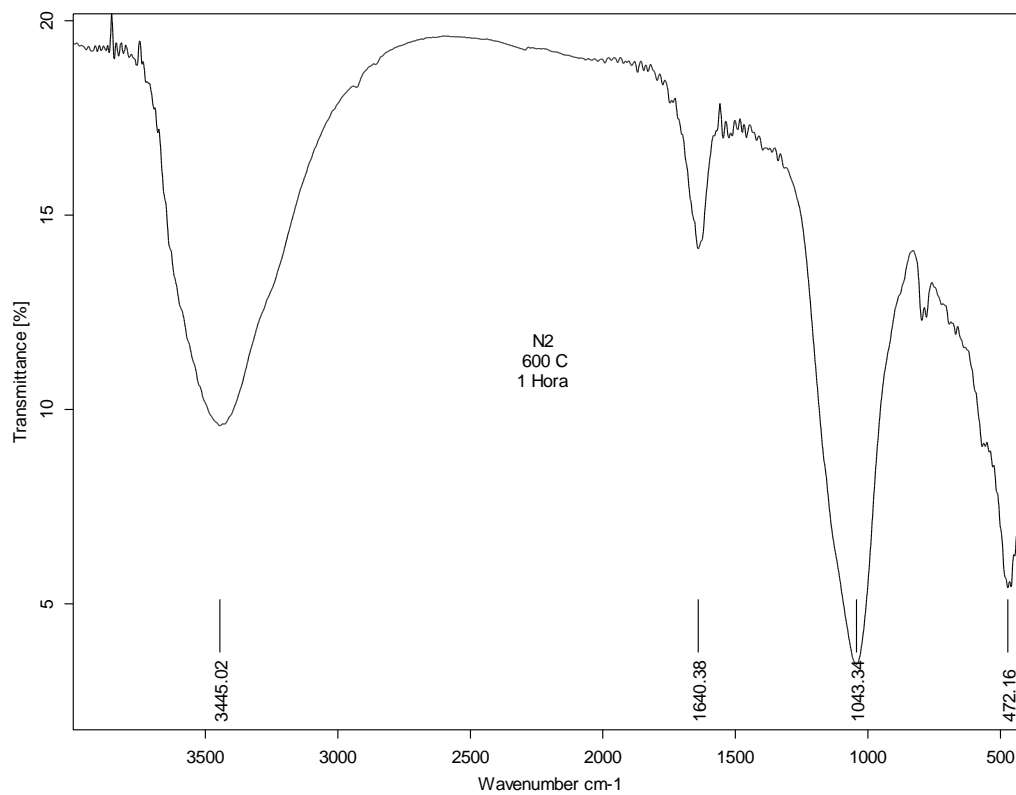
ANEXO D. ESPECTROS IR MUESTRAS TRATADAS TERMICAMENTE EN ATMÓSFERA INERTE

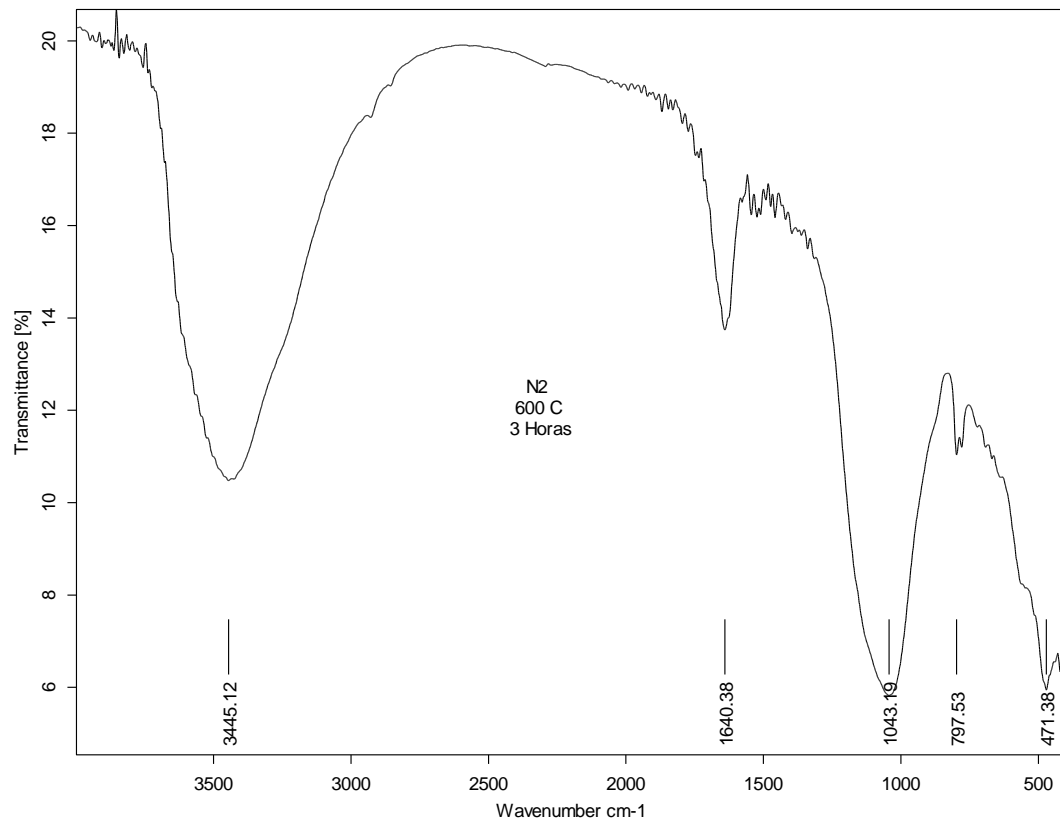
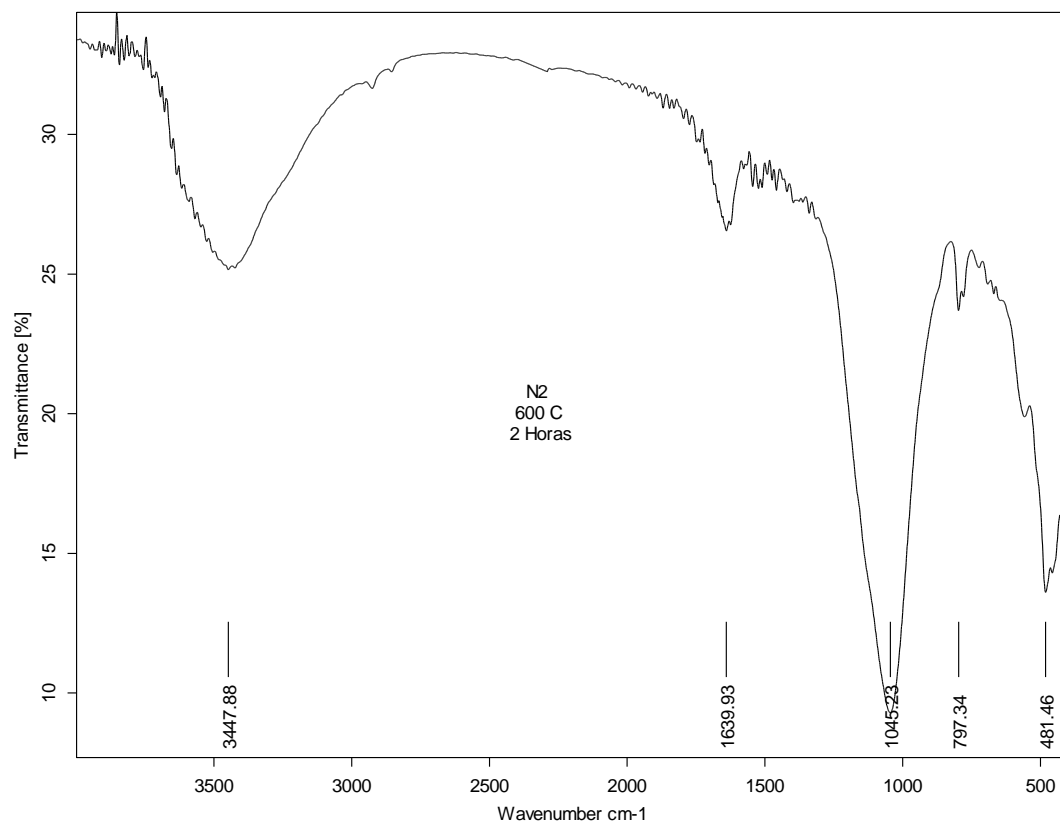
1. Tratamientos térmicos durante 1, 2 y 3 horas a 200°C en atmósfera inerte



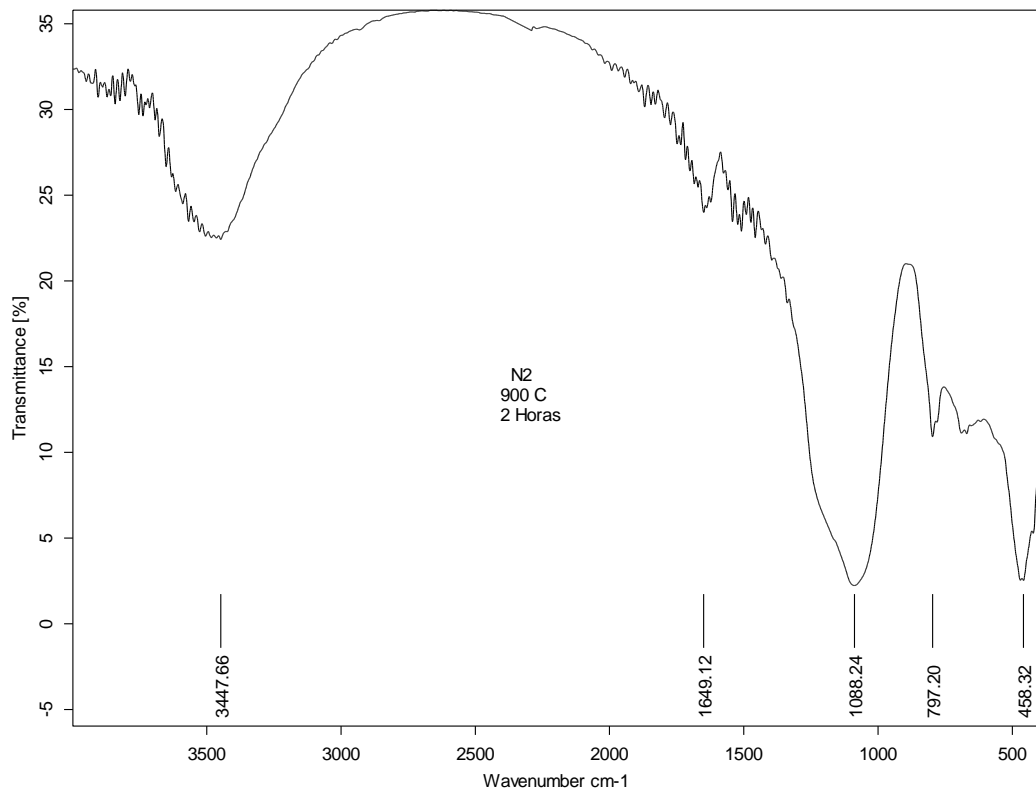
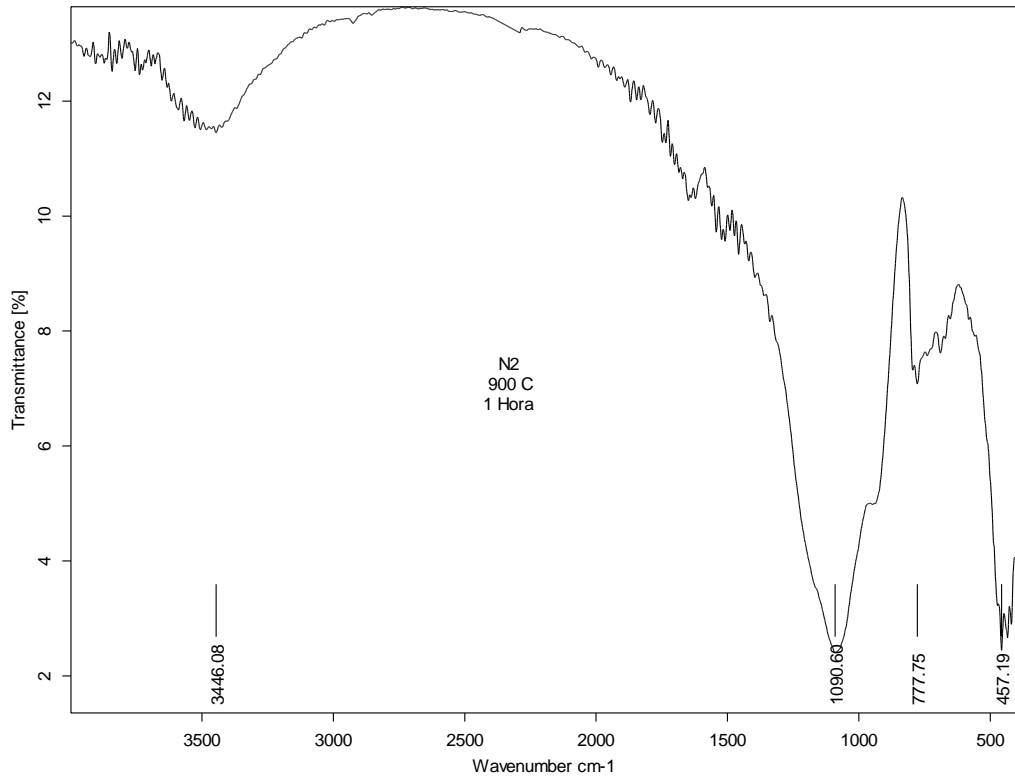


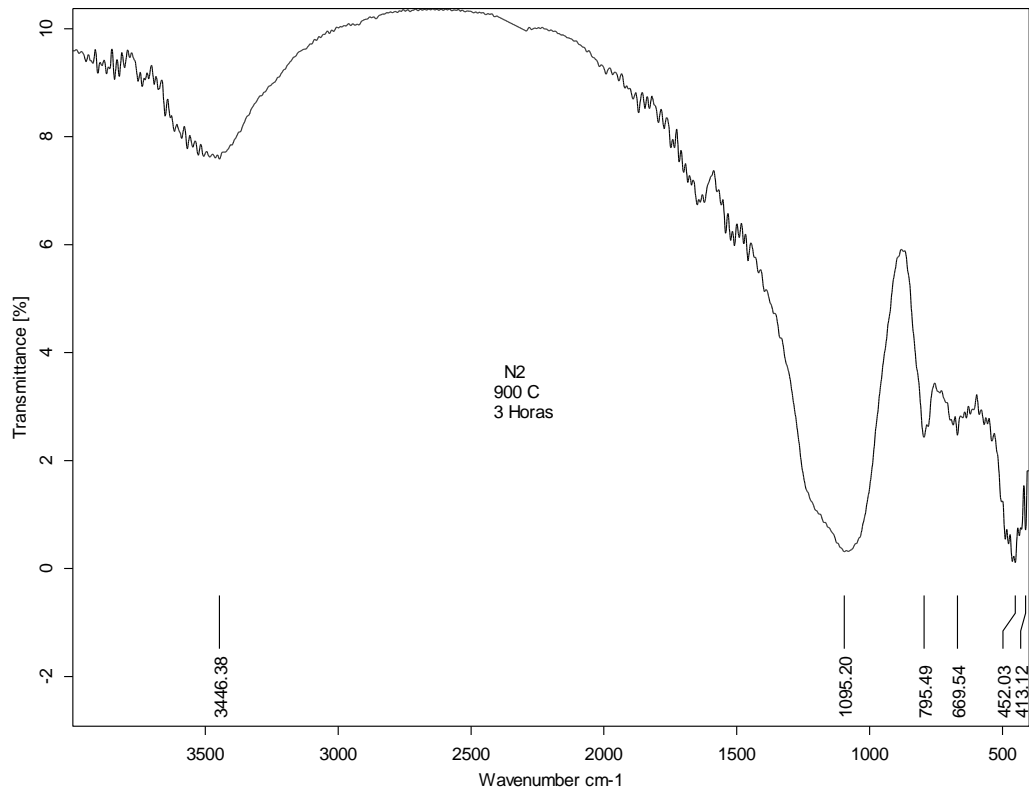
2. Tratamientos térmicos durante 1, 2 y 3 horas a 600°C en atmósfera inerte



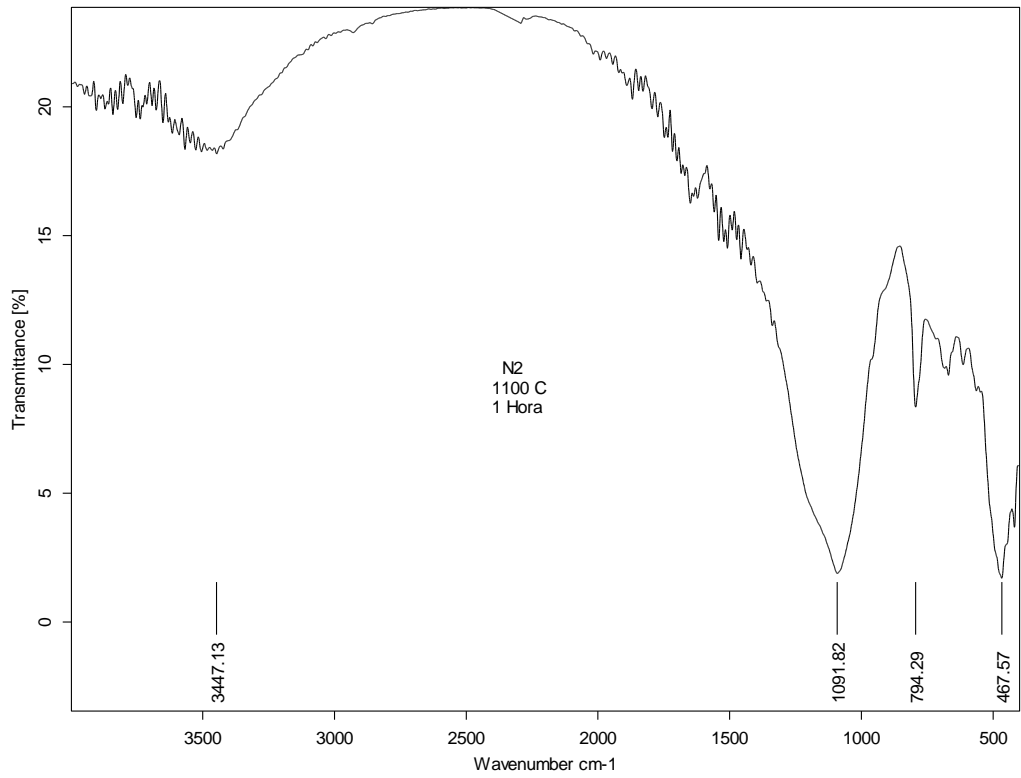


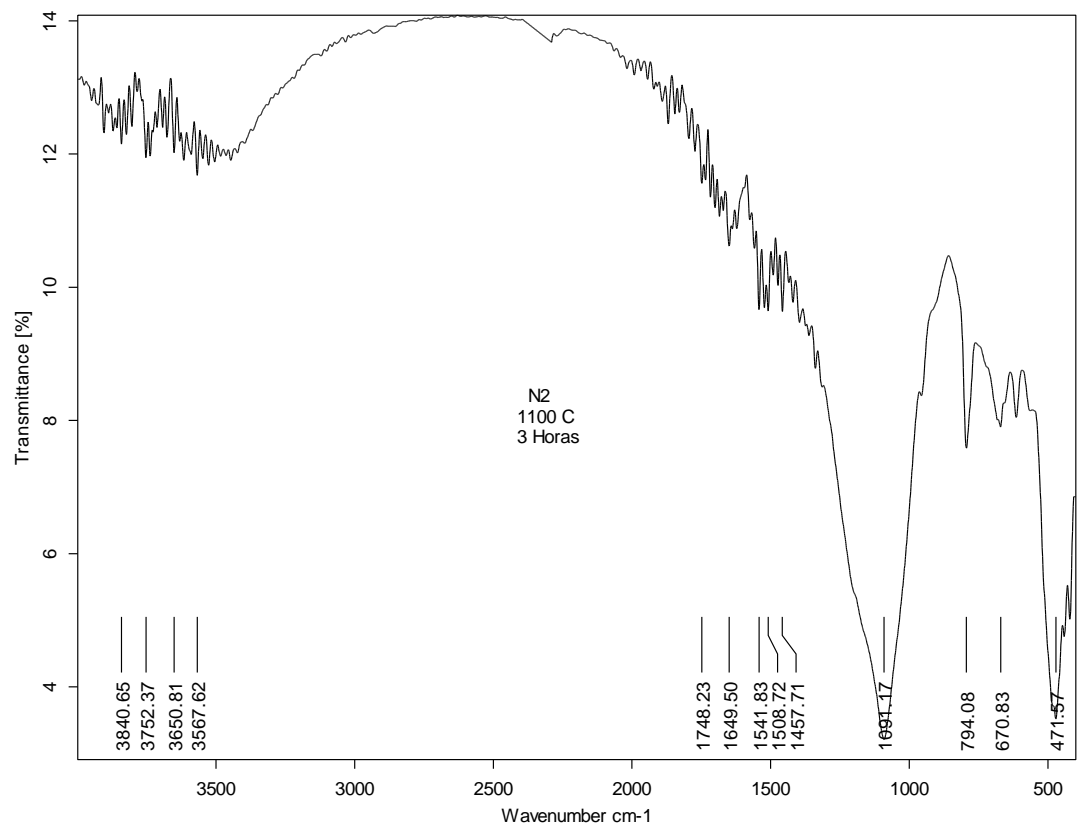
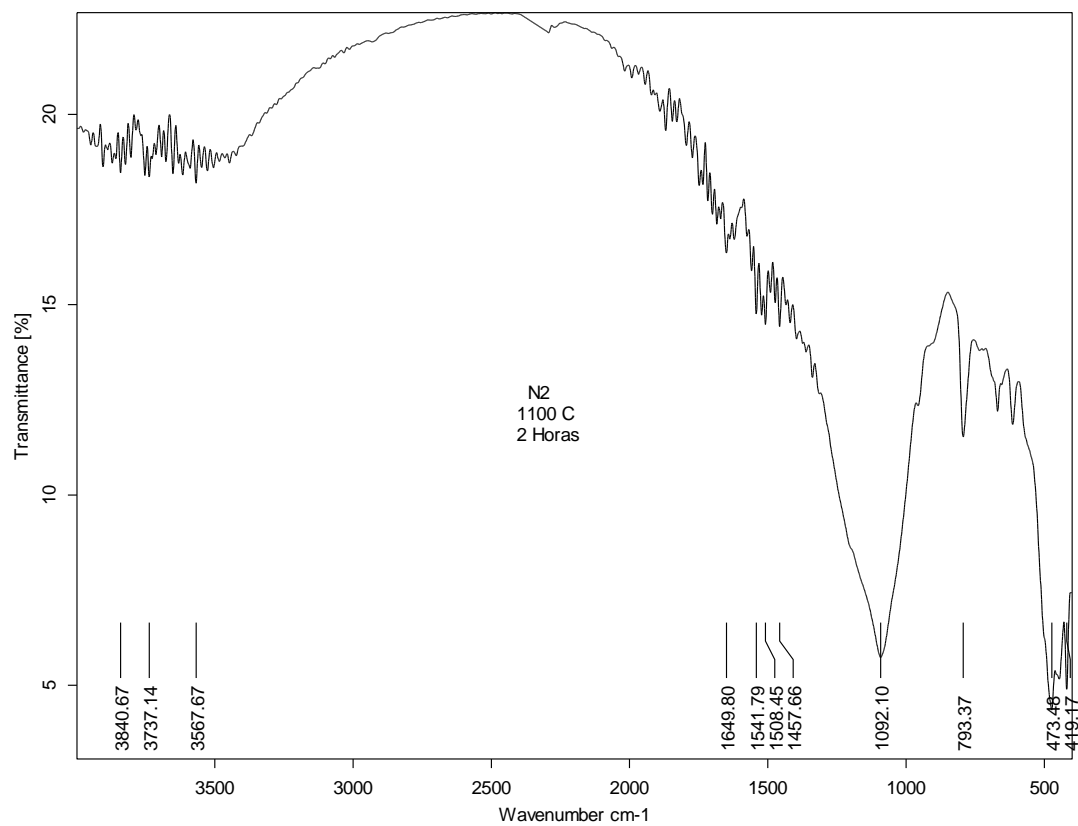
3. Tratamientos térmicos durante 1, 2 y 3 horas a 900°C en atmósfera inerte





4. Tratamientos térmicos durante 1, 2 y 3 horas a 1100°C en atmósfera inerte





**ANEXO E. CONCENTRACIONES DE Cu, Ni y ZN EN LOS EXTRACTOS
OBTENIDOS POR EL ENSAYO TCLP**

1. Concentraciones de metal en los extractos de las muestras tratadas térmicamente en atmósfera oxidante

ZINC					
[Zn] ppm sin TRATAMIENTO TÉRMICO	Cargada		24,709		
[Zn] ppm con TRATAMIENTO TÉRMICO	TEMPERATURA	200°C	600°C	900°C	1100°C
	TIEMPO SOSTENIMIENTO				
	1 HORA	17,198	3,273	0,488	0,166
	2 HORAS	21,867	3,647	0,365	0,159
	3 HORAS	18,166	5,007	0,314	0,242

NIQUEL					
[Ni] ppm sin TRATAMIENTO TÉRMICO	Cargada		23,351		
[Ni] ppm con TRATAMIENTO TÉRMICO	TEMPERATURA	200°C	600°C	900°C	1100°C
	TIEMPO SOSTENIMIENTO				
	1 HORA	19,592	1,282	0,356	0,291
	2 HORAS	22,874	1,077	0,302	0,14
	3 HORAS	20,402	1,169	0,265	0,184

COBRE					
[Cu] ppm sin TRATAMIENTO TÉRMICO	Cargada		22,990		
[Cu] ppm con TRATAMIENTO TÉRMICO	TEMPERATURA				
	TIEMPO SOSTENIMIENTO	200°C	600°C	900°C	1100°C
	1 HORA	9,05	0,289	1,571	0,353
	2 HORAS	14,903	0,475	1,321	0,442
	3 HORAS	13,432	0,750	1,392	0,513

2. Concentraciones de metal en los extractos de las muestras tratadas térmicamente en atmósfera inerte de N₂

ZINC					
[Zn] ppm sin TRATAMIENTO TÉRMICO	Cargada		24,709		
[Zn] ppm con TRATAMIENTO TÉRMICO	TEMPERATURA				
	TIEMPO SOSTENIMIENTO	200°C	600°C	900°C	1100°C
	1 HORA	18,638	7,184	2,044	1,161
	2 HORAS	21,768	5,501	2,19	1,125
	3 HORAS	18,965	4,861	2,302	1,092

NIQUEL					
[Ni] ppm sin TRATAMIENTO TÉRMICO	Cargada		23,351		
[Ni] ppm con TRATAMIENTO TÉRMICO	TEMPERATURA				
	TIEMPO SOSTENIMIENTO	200°C	600°C	900°C	1100°C
	1 HORA	22,485	9,699	4,515	1,730
	2 HORAS	20,781	4,555	3,596	1,531
	3 HORAS	20,997	3,905	3,534	1,552

COBRE					
[Cu] ppm sin TRATAMIENTO TÉRMICO	Cargada		22,990		
[Cu] ppm con TRATAMIENTO TÉRMICO	TEMPERATURA				
	TIEMPO SOSTENIMIENTO	200°C	600°C	900°C	1100°C
	1 HORA	23,005	13,036	8,935	8,939
	2 HORAS	23,187	12,205	5,654	4,829
	3 HORAS	21,217	5,878	4,107	3,460

ANEXO F. DISPOSICIONES LEGALES PARA VERTIMIENTOS EN COLOMBIA

DECRETO 1594

JUNIO 26 DE 1984

DE LAS NORMAS DE VERTIMIENTO

ARTÍCULO 74. Las concentraciones para el control de la carga de las siguientes sustancias de interés sanitario, son:

Sustancia	Expresada como	Concentración(mg/l)
Arsénico	As	0,5
Bario	Ba	5,0
Cadmio	Cd	0,1
Cinc	Zn	5,0
Cobre	Cu	3,0
Cromo	Cr ⁺⁶	0,5
Compuestos fenólicos	Fenol	0,2
Mercurio	Hg	0,02
Níquel	Ni	2,0
Plata	Ag	0,5
Plomo	Pb	0,5
Selenio	Se	0,5
Cianuro	CN ⁻	01,0

ANEXO G. DISPOSICIONES DE CALIDAD DE AGUA POTABLE

DECRETO 475

MARZO DE 1998

Criterios para elementos y compuestos químicos que al sobrepasar los valores establecidos tienen reconocido efecto adverso en la salud humana.

Sustancia	Expresada como	Concentración(mg/l)
Aluminio	Al	0,2
Antimonio	Sb	0,005
Arsénico	As	0,01
Bario	Ba	0,5
Boro	B	0,3
Cadmio	Cd	0,003
Cobre	Cu	1,0
Cromo	Cr ⁺⁶	0,001
Mercurio	Hg	0,001
Molibdeno	Mo	0,07
Níquel	Ni	0,02
Plata	Ag	0,01
Plomo	Pb	0,01
Selenio	Se	0,01
Zinc	Zn	5