

SÍNTESIS DE ZEOLITAS A PARTIR DE RESIDUOS SÓLIDOS DE LA INDUSTRIA
NACIONAL DEL CARBÓN PARA LA ELIMINACIÓN DE CROMO (CR) DE EFLUENTES
INDUSTRIALES

JEIMER ALEXANDER LIZCANO CABEZA

LUIS FERNANDO ÁVILA ASCANIO

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN GEOLOGÍA BÁSICA Y APLICADA (GIGBA)
BUCARAMANGA

2013

SÍNTESIS DE ZEOLITAS A PARTIR DE RESIDUOS SÓLIDOS DE LA INDUSTRIA
NACIONAL DEL CARBÓN PARA LA ELIMINACIÓN DE CROMO (CR) DE EFLUENTES
INDUSTRIALES

JEIMER ALEXANDER LIZCANO CABEZA

LUIS FERNANDO ÁVILA ASCANIO

Trabajo de grado para optar el título de Químico

Director

CARLOS ALBERTO RÍOS REYES
Geólogo, Ph.D

Codirectora

LUZ YOLANDA VARGAS FIALLO
Química, Msc

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN GEOLOGÍA BÁSICA Y APLICADA (GIGBA)
BUCARAMANGA

2013

Dedicatoria

A Dios creador del universo como esencia vital de mi existencia, luz, guía y apoyo en mi diario vivir quien me da salud y sabiduría.

A mis padres, Zenaida Cabeza Hernández y Pablo Antonio Lizcano Vera, por su amor y apoyo ilimitado en todo momento, por ser inspiración para soñar una vida mejor, ser modelo de perseverancia y voluntad.

A mi novia, Ingrid Tatiana Rojas Rodríguez por la compañía y apoyo incondicional en los momentos difíciles.

A mis tios, German Lizcano Vera y Celina Cabeza Hernandez, por su apoyo económico en los momentos difíciles y su ejemplo, que con un buen estudio se pueden conseguir buenas cosas.

A mis abuelos, Eleuterio Cabeza Fonce, María Brigida Hernandez, tíos y primos quienes me apoyaron tanto económica como moralmente (Familia LIZCANO y Familia CABEZA).

A mi compañero de tesis Luis Fernando Ávila.

Jeimer Alexander Lizcano Cabeza

Dedicatoria

Este libro está dedicado a mis padres, Luis Jesús Ávila y Yaneth Ascanio, quienes con muchas dificultades y esfuerzos me pudieron brindar la oportunidad de estudiar y superarme. Igualmente dediqué mis esfuerzos a honrar a mi alma mater, la Universidad Industrial de Santander, a la que critico mucho porque la amo muchísimo más y quiero que sea la mejor del planeta. Esta Universidad y su exigencia me enseñaron desde las operaciones de cálculo más básicas, pasando por un buen español (con el doctor José Bernardo Mayorga y el doctor Claude Andre Ewert de Geus) hasta lo que se hoy como químico. Agradezco a TODOS mis profesores durante el pregrado, que con sus ayudas, consejos, frases motivantes y enseñanzas pulieron la persona que soy hoy. Dedico este libro a mis amigos de pregrado, Jerffersson, Paola, Andrés y Yeison. (Last but not least) Dedico este libro a mi compañero de tesis y gran amigo Jeimer Alexander Lizcano.

Luis Fernando Ávila Ascanio

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCION	
1 MARCO DE REFERENCIA	16
1.1 MARCO DE ANTECEDENTES	16
1.2 MARCO TEÓRICO	18
1.2.1 Residuos de combustión del carbón	18
1.2.1.1 Clinker	18
1.2.1.2 Ceniza volante	19
1.2.2 Zeolitas	21
1.2.2.1 Aplicaciones de las zeolitas	22
1.2.2.2 Síntesis de zeolitas	23
1.2.3 Difracción de Rayos X	24
1.2.4 Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier	26
1.2.5 Microscopía Electrónica de Barrido	26
1.2.6. Absorción atómica	26
2 .PARTE EXPERIMENTAL	27
2.1 TRATAMIENTO DE MATERIAL DE PARTIDA	27
2.2 CARACTERIZACION DEL MATERIAL DE PARTIDA	27
2.2.1 Analisis por Microscopia Electronica de Barrido (SEM)	27
2.2.2 Caracterización Mineralógica por Difracción de Rayos X.	28
2.2.3 Análisis por Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier	29
2.3 DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE RETENCIÓN DE CROMO	30
2.4 SÍNTESIS DE ZEOLITAS	30

2.5	CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS	35
2.5.1	Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	35
2.5.2	Análisis Químico	35
2.5.3	Caracterización Mineralógica por Difracción de Rayos X	38
2.5.4	Análisis por Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier	42
2.5.5	Análisis por Espectroscopia de Absorción Atómica	44
3.	PROCEDIMIENTO EN LA PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES PATRÓN DE CROMO (Cr) .	45
3.1.	Curva de calibración de los patrones de cromo	45
3.2	Concentración de la muestra problema	46
3.2 .	Procedimiento para determinar la capacidad de retención de la Faujasita y Zeolita P1 en las muestras de cromo	47
3.3	Remoción de los iones Cromo	47
4	CONCLUSIONES	49
5	CITAS BILIOGRAFICAS	50
	BIBLIOGRAFIA	53

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Parámetros de medida de DRX	29
Tabla 2. Condiciones de síntesis	31
Tabla 3. Parámetros de Absorción Atómica para el Cr	44
Tabla 4. Concentraciones de los patrones preparados para cromo, volúmenes tomados de la solución de 100 ppm.	45
Tabla 5. Datos de absorbancia y concentración del patrón de Cr	46
Tabla 7. Datos de Concentración de Cr CEV Zeolita P	48
Tabla 8. Datos de Concentración de Cr CLK Faujasita	48

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Aspecto geológico del Clíinker natural en el depósito de carbón	19
Figura 2. Diferentes tipos morfológicos presentes en las cenizas volantes	20
Figura 3. Balance de carga negativa en la estructura tetraédrica de una zeolita (Querol et al., 2002)	21
Figura 4. Unidades utilizadas en la descripción de las estructuras cristalinas de las zeolitas. a) unidades primarias. b) unidades secundarias. c) unidades terciarias. d) estructuras de zeolitasn(Sánchez, 1994)	22
Figura 5. Síntesis hidrotérmica de zeolitas	24
Figura 6. a) Trituradora de mandíbula BB 200 RETSCH, b) Mortero de ágata Retsch RM100 c) vibrador de tamices (RO-Tp).	27
Figura 7. Microscopio electrónico de barrido Quanta 650 FEG SEM que utiliza la tecnología de emisión de campo (Schotty Field EmissionGun)	28
Figura 8. Difractómetro de polvo BRUKER mod D8 ADVANCE con geometría Da Vinci	28
Figura 9. Espectrómetro marca BRUKER TENSOR 27 a 20 ° C utilizando una celda PLATINUM BRUKER ATR	29
Figura 10. Agilent Technologies 200 Series AA	30
Figura 11. a) mezcla de NaOH con el material de partida; b) fusión NaOH/material de partida; c) agitación magnética del gel de reacción; d) envejecimiento estático e) envejecimiento ultrasonido f) calentamiento del gel de reacción; g) filtración del producto sintético; h) producto final después del secado	34
Figura 12. A)Cenizas Volantes B)Clinker Natural C) CEV-SS-E12-12H D)CLK-SS-E6-24H E) zeolita FAU de baja cristalinidad F) Zeolita LTA y Sodalita G)GIS H) FAU y GIS	35
Figura 13. Cenizas Volantes.	37
Figura 14. Clinker Natural	37
Figura 15. Material zeolítico sintetizado.	37
Figura 16. Difractograma de la ceniza volante	39
Figura 17. Difractograma de Clinker Natural	39

Figura 18.	Difractograma de CEV, CEV-SS-E12-(6-12-24)H.	40
Figura 19.	Difractograma de CEV, CEV-SL-E12-(6-12-24)H	40
Figura 20.	Difractograma de CLK, CLK-SS-E-(6-12-24)H.	41
Figura 21.	Difractograma de CLK, CLK-SL-E12-(6-12-24)H.	41
Figura 22.	Espectro infrarrojo para cenizas volantes y espectro infrarrojo de Clinker Natural	42
Figura 23.	a) Espectros infrarrojo de CEV-SS-12-E(6-12-24)H y b) Espectros infrarrojo de CEV-SL-E12-(6-12-24)H	43
Figura 24.	c) Espectros infrarrojo de CLK-SS-E6-(6-12-24)H y d) Espectros infrarrojo de CEV-SS-E12-(6-12-24)H.	43
Figura 25.	Curva de calibración de cromo	46
Figura 26.	Datos de Concentración de los mg de Cr removidos por cada g de la Zeolita P	48
Figura 27	Datos de Concentración de los mg de Cr removidos por cada g de la Zeolita Faujasita	48

.

RESUMEN

TÍTULO: SÍNTESIS DE ZEOLITAS A PARTIR DE RESIDUOS SÓLIDOS DE LA INDUSTRIA NACIONAL DEL CARBÓN PARA LA ELIMINACIÓN DE CROMO (CR) DE EFLUENTES INDUSTRIALES*.

AUTORES: Lizcano Cabeza Jeimer Alexander, Ávila Ascanio Luis Fernando **

PALABRAS CLAVES: Clínker natural, Ceniza volante, Zeolitas, Difracción de Rayos X, SEM, espectroscopia de absorción atómica.

CONTENIDO

Las zeolitas son aluminosilicatos que pertenecen a la subclase de los tectosilicatos. Presentan grandes huecos en la estructura ocupados por iones de elevado radio y moléculas de agua, los cuales tienen una considerable libertad de movimiento, lo que permite el intercambio iónico y la rehidratación, lo que le confiere a las zeolitas una alta aplicabilidad en la industria como intercambiadores iónicos, además de poder ser utilizadas como tamices moleculares y catalizadores. En la presente investigación se sintetizaron diferentes tipos de zeolitas, principalmente Faujasita, Sodalita y zeolita P1, a partir de residuos generados por la combustión natural de los mantos de carbón como consecuencia de la alteración térmica (clínker natural); y por ceniza volante, generada en las termoeléctricas como un subproducto de la combustión de carbón donde este es una de las mayores fuentes de energía. Este estudio permite plantear el uso de estos residuos para mitigar el problema ambiental de la presencia de metales como cromo en aguas residuales.

La síntesis de los materiales zeolíticos se efectuó haciendo uso de dos métodos de fusión alcalina (NaOH sólido- material de partida sólido y NaOH en solución acuosa-material de partida sólido) seguida por un proceso de envejecimiento (estático y ultrasonido) y posteriormente un tratamiento hidrotérmico. Se estudiaron los procesos de envejecimiento e hidrotérmico bajo tres tiempos distintos. Para caracterizar tanto el material de partida como los productos sintetizados, se utilizaron las siguientes técnicas analíticas: Difracción de rayos X (DRX), espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FT-IR) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Se tomaron las zeolitas con las fases cristalinas más abundantes y de mayor calidad para estudiar su capacidad como removedores de iones Cr presentes en las aguas desechadas por una industria de Cromados y Niquelados mediante la técnica de espectroscopia de absorción atómica..

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director CARLOS ALBERTO RÍOS REYES; Codirectora LUZ YOLANDA VARGAS FIALLO

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIS OF ZEOLITES FROM SOLID BY-PRODUCTS FROM THE NATIONAL CARBON INDUSTRY FOR THE REMOVAL OF CHROMIUM (Cr) IN INDUSTRIAL WASTE WATERS. *

AUTHORS: Lizcano Cabeza Jeimer Alexander, Ávila Ascanio Luis Fernando **

Key words: Natural clinker, fly ashes, Zeolites, chromium and nickel removal.

ABSTRACT

Zeolites are aluminosilicates that belong to the subclass of tectosilicates presenting big holes in its structure which are occupied for big radii ions and water molecules, because they have a big movement freedom. This allows cationic exchanges and re hydration that gives zeolites a popular use in industrial processes as ionic exchangers, molecular sieves and catalyzers. In this study, different types of zeolites were synthesized (mainly faujasite, sodalite and zeolite P1) from sub-products of the Colombian carbon industry, as natural clinker obtained for the natural combustion of carbon layers and fly ashes, obtained from the energy production process by thermoelectric plants. These residues can be therefore used to mitigate environmental problems.

The synthesis of zeolitic materials was performed using two alkaline fusion methods that differed in the state of the materials: solid NaOH – solid raw material and aqueous NaOH-solid raw material. Then, two aging methods were studied as well (static and ultrasonic aging) and after that a hydrothermal treatment. The synthesis process was observed making variations in aging and hydrothermal treatment's time.

In order to characterize the raw materials and the synthesized ones, X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and Scanning electron microscopy (SEM) were performed.

The zeolites with the most quantity and quality of crystalline phases were chosen to do analysis of chrome and nickel removal from waste waters produced by a nickel and chromium plating industry.

* Degree Work

** Faculty of Sciences. School of Chemistry. Director: CARLOS ALBERTO RÍOS REYES; Co-director LUZ YOLANDA VARGAS FIALLO

ABREVIATURAS

ABREV.	NOMBRE MINERAL	FORMULA QUÍMICA
CAL	CALCITA	(Ca CO ₃)
BEI	BEIDELLITA	(Na, Ca) _{0.3} Al ₂ (Si, Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ · x H ₂ O
FAU	FAUJASITA	(Na ₇₁ (Si ₁₂₁ Al ₇₁) O ₃₈₄)
FER	FERRIARITA	(Na ₂ Al ₂ Si _{2.71} O _{9.42} · 4.39 H ₂ O) 2H ₂ O
Hem	HEMATITA	Fe ₂ O ₃
Mag	MAGNETITA	Fe ₃ O ₄
Mul	MULLITA	Al _{1.83} Si _{1.08} O _{4.85}
NON	NONTRONITA	Na _{0.3} Fe ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ · 4 H ₂ O
P1	ZEOLITA P1	Na ₆ Al ₆ Si ₁₀ O ₃₂ (H ₂ O) ₁₂
Qtz	CUARZO	SiO ₂
RUT	RUTILO	TiO ₂
SOD	SODALITA	Na ₈ (Al ₆ Si ₆ O ₂₄)
CEC	CATION EXCHANGE CAPACITY	
CLK	CLINKER NATURAL	
CEV	CENIZA VOLANTE	
DRX	DIFRACCION DE RAYOS X	
FT-IR	ESPECTROCOPIA INFRARROJA DE TRANSFORMADA DE FOURIER	
ICDD	INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA	
IR	INFRARROJO	
PDF	POWDER DIFFRACTION FILE	
SEM	SCANNING ELECTRON MICROSCOPY	

INTRODUCCIÓN

Los compuestos cromados son usados en tintas, pinturas y curtido de cueros, siendo esta última identificada como una de las actividades más importantes de la ciudad de Bucaramanga, Santander, dada la fuerte presencia de la industria del calzado [1]. Los compuestos cromados producidos por estas industrias, son encontrados frecuentemente en suelos, aguas subterráneas y aguas de efluentes industriales cercanos a estas industrias ya sea por estar abandonadas o por no tener un manejo adecuado de los residuos producidos [2]. En el agua los niveles naturales de cromo son bajos alcanzando en los ríos concentraciones de cromo que varían entre 0.1 y 5 µg/L. En el océano, las concentraciones son inferiores a 5 µg/L. Las actividades y efluentes industriales son los principales contaminantes de los cursos de agua llegando a elevar las concentraciones de cromo por sobre 25 µg/L [3]. Son bien conocidos los efectos negativos que el cromo tiene sobre la flora y los seres vivos, en particular, en los seres humanos, cuando es inhalado, ingerido o adquirido por contacto cutáneo: desde aumento en el riesgo de cáncer de pulmón hasta malestar estomacal, úlceras gástricas, duodenales y gastritis, pasando por proteinuria, necrosis tubular renal, leucocitosis o leucopenia y aumento del tiempo de sangrado [4].

La industria del carbón en Colombia, al igual que ocurre en los países desarrollados, produce anualmente cientos de millones de toneladas de residuos sólidos derivados de la minería del carbón y por la combustión del carbón en centrales termoeléctricas, de los cuales una pequeña parte es reutilizada y el resto se dispone en vertederos cercanos. Debido al carácter pulvulento de estos residuos, el transporte y apilado debe realizarse con adición de agua lo cual genera pantanos que deben restaurarse y acondicionarse para evitar el peligro de contaminación de aguas subterráneas mediante la lixiviación de metales pesados. Este hecho, sumado a todas las consecuencias medioambientales que la disposición incorrecta del cromo conlleva, genera la necesidad de remediación mediante métodos efectivos y por supuesto, a precios asequibles, dado que los métodos disponibles en la actualidad son relativamente caros o poco prácticos [5].

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos de elementos de los grupos 1 y 2, su estructura está basada en una red tridimensional constituida por tetraedros de O^{2-} , Si^{4+} y Al^{3+} . Su alto valor de Capacidad de Intercambio Catiónico (CEC, Cation Exchange Capacity) le confiere a las zeolitas una alta aplicabilidad en la industria como intercambiadores iónicos en el tratamiento de agua para la eliminación de amonio, fosfatos o metales pesados principalmente.

En este trabajo la síntesis de zeolitas se efectuó haciendo uso de la fusión alcalina en estado (sólido-sólido y sólido-líquido) previo al envejecimiento y al tratamiento hidrotérmico a partir de cenizas volantes y clinker natural. En el contexto colombiano se han llevado a cabo la síntesis de materiales zeolíticos a partir de clinker natural que es un residuo de la explotación de carbón generado a partir de la combustión natural de los mantos de carbón como consecuencia de la alteración térmica y de cenizas volantes que es un subproducto de la combustión de carbón donde este es una de las mayores fuentes de energía, dando como resultado la obtención de diferentes tipos de materiales tales como Sodalita, Cancrinita, Filipsita y Faujasita. Esto permite plantear el uso de estos residuos (clinker natural y ceniza volante) para mitigar problemas ambientales. De ahí la importancia de

conocer el proceso de formación de zeolitas a partir de estos materiales, ya que permitirá mostrar cómo pueden contribuir a reducir los crecientes problemas ambientales que diariamente se generan en nuestro planeta y que hasta hoy sólo son considerados como recursos potenciales.

Para conocer tanto la ceniza volante y el clinker natural como los productos sintetizados se utilizaron técnicas analíticas como difracción (DRX), espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Para analizar la capacidad absorbente de las zeolitas sintetizadas (Faujasita) se utilizó la técnica de espectroscopia de absorción atómica.

1. MARCO DE REFERENCIA

1.1. MARCO DE ANTECEDENTES

A pesar de que la síntesis de zeolitas a partir de cenizas volantes generadas a partir de la combustión de carbón en centrales termoeléctricas ha sido extensamente investigada a partir de métodos convencionales y tratamientos más sofisticados, existen escasos estudios sobre el uso de residuos de minería del carbón a escala global. La conversión de cenizas volantes en zeolitas por el método de tratamiento hidrotermal convencional ha sido reportada en diferentes estudios [Höller et al., 1985; Mondragón et al., 1990; Lin & His, 1995; Park & Choi, 1995; Querol et al., 1995; Rayalu et al., 2000; Murayama et al., 2002; Ojha et al., 2004; Ríos et al., 2009]. Este método ha sido mejorado mediante el uso de tratamientos más sofisticados, los cuales incluyen una etapa de fusión alcalina seguida por tratamiento hidrotérmico [Shigemoto et al., 1993; Rayalu et al., 2000; Ríos et al., 2009]; la síntesis asistida por microondas [Querol et al., 1997] que resultó en una reducción drástica del tiempo de reacción; la síntesis en condiciones de fundido sin adición de agua [Park et al., 2000a, 2000b], aunque la zeolitización completa no fue exitosa. Un proceso de síntesis en dos etapas ha sido reportado [Holman et al., 1999; Moreno et al., 2004], el cual consiste en una primera extracción de Si a partir de las cenizas volantes mediante su tratamiento alcalino seguido de una síntesis de zeolita pura mediante la adición de una solución de residuos con presencia de Al. Ríos & Williams [2008] llevaron a cabo por primera vez la síntesis de materiales zeolíticos a partir de clinker natural como material de partida. Este material forma parte de los estériles de minería del carbón que se produce como consecuencia de la autocombustión de mantos de carbón y los geólogos del carbón lo definen como una roca pirometamórfica generada como consecuencia de la alteración térmica del protolito sedimentario a partir de la combustión natural de mantos de carbón, el cual ocupa extensas áreas en toda la concesión minera del Carbones del Cerrejón Limited. Trabajos recientes desarrollados por Ríos y colaboradores [Ríos et al., 2008a, 2008b, 2008c] indican que diferentes tipos de materiales zeolíticos (sodalita, cancrinita, filipsita y faujasita) pueden obtenerse a partir de Clinker natural. Recientemente, Sandoval et al. [2008] sintetizaron analcima casi pura y con un alto grado de cristalinidad a partir de Clinker natural, optimizando las condiciones experimentales utilizadas por el trabajo pionero de Ríos & Williams [2008]. La gran similitud en propiedades fisicoquímicas de estos residuos generados por la industria del carbón con el material volcánico a partir del cual se originan las zeolitas naturales por actividad hidrotermal post-magmática, podría justificar el desarrollo de futuras investigaciones en el campo de la síntesis de nuevos materiales de gran aplicación industrial. Aunque su potencial aplicación podría consumir solo una pequeña parte de estos residuos, los productos finales (zeolitas) obtenidos podrían alcanzar un valor agregado mucho más alto que el que presenta en las aplicaciones que actualmente estos han brindado a la sociedad. La gestión de residuos sólidos de la industria del carbón deberá plantear tres alternativas posibles y simultáneas, reducción, reutilización y reciclaje. La estrategia del tratamiento de estos residuos deberá considerar que estos representan un recurso potencial el cual podría ser explotado y no simplemente un problema a resolver. Por lo tanto, estos residuos podrían ser estudiados no sólo con relación a su origen sino también a su uso potencial como indicador de los recursos del carbón. La innovación tecnológica contempla la recuperación de recursos a partir

de los residuos de la industria del carbón. El reciclaje se convierte en una buena alternativa, como quiera que reduce el volumen de residuos, ahorra energía y protege el medio ambiente. Los estudios arriba señalados revelan que los materiales zeolíticos sintetizados a partir de estos residuos muestran propiedades adsorbentes adecuadas para su aplicación en el tratamiento de efluentes contaminados.

Por otra parte, la contaminación del agua por metales pesados es un aspecto de gran importancia económica y medioambiental en numerosas partes del mundo [Köhler et al., 2007]. La contaminación por Cr, por su alta toxicidad, se considera entre las más agresivas para el ecosistema y la salud de la población. Este es un contaminante en las aguas superficiales y subterráneas como resultado de numerosas actividades industriales tales como la preservación de la madera, la tinción de textiles, curtido de cuero, la galvanoplastia y acabados metálicos [Petruzzelli, et al. 1995; Kim et al., 2002; Dönmez & Aksu, 2002]. El Cr existe principalmente como estados de valencia Cr (III) y Cr (VI), aunque Cr (0), Cr (II) y Cr (V) también puede ocurrir. Los aniones de Cr (VI), cromato (CrO_4^{2-}) y dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), son fuertemente oxidantes, siendo el cromato un conocido carcinógeno y un presunto agente mutágeno y teratógeno. Por el contrario, la toxicidad del Cr (III) es insignificante, ya que este a menudo forma hidróxidos insolubles en condiciones de pH casi neutro [Cummings et al., 2007]. La EPA de los EE.UU. requiere 0,05 y 0,1 mg/L de Cr (VI) en el agua potable y aguas superficiales continentales, respectivamente. En consecuencia, el Cr que contienen las aguas residuales deben ser tratadas para reducir el Cr (VI) a los límites permisibles antes de su descarga en el medio ambiente. Los métodos convencionales utilizados para eliminar el Cr (VI) de aguas residuales industriales incluyen la reducción seguida por precipitación química [Özer et al., 1997], adsorción por carbón activado [Lotfi & Adhoum, 2002], precipitación electroquímica [Namasivayam y Yamuna, 1995], intercambio iónico [Rengaraj et al., 2003], extracción por solvente [Mauri et al., 2001] u ósmosis inversa [Padilla & Tavani, 1999], destacándose la retención por adsorción o por intercambio iónico. Sin embargo, estos procesos tienen algunas desventajas, tales como incompleta de extracción del metal, gran cantidad de reactivos y consumo de energía, generación de lodos tóxicos y otros productos de desecho y por lo general costos muy elevados. Por lo tanto, es necesario recurrir al uso de adsorbentes o tecnologías alternativas menos costosos para el tratamiento de efluentes contaminados. En el presente estudio se pretende implementar una innovación tecnológica, la cual lleva a cabo el reciclaje de residuos asociados a la industria del carbón (por la explotación de carbón o por la combustión de este en centrales termoeléctricas) para la síntesis de zeolitas para su aplicación en la eliminación de Cr aprovechando la capacidad de intercambio iónico de una zeolita. El comportamiento de las zeolitas en el intercambio iónico depende de factores tales como la naturaleza de las especies catiónicas (tipo de catión, hidratación), la temperatura de intercambio, la concentración de las especies en solución, las especies aniónicas asociadas con el catión en solución, el solvente usado y las características estructurales de las zeolitas. Existen varios estudios sobre el intercambio iónico en zeolitas [Breck, 1974]. No obstante, para el Cr la información disponible sobre su retención en zeolitas es fragmentaria. En el caso de la retención de Cr existen referencias sobre el intercambio de este elemento en algunas zeolitas naturales [Loizidou et al., 1992; Zamzow et al., 1990]. En algunos trabajos se menciona que la retención de Cr decrece bruscamente con el aumento de la concentración de este ion en las aguas residuales; en otros se indica que este ion rompe la estructura

zeolítica sacando Al e introduciéndose en la estructura [Garwood et al., 1978]. Santiago et al. [1992] reportan que la zeolita no modificada es inefectiva para la retención de Cr (VI), por lo cual esta debería modificarse con el uso de cationes orgánicos o bacterias, lo cual sin embargo esta fuera del alcance del presente estudio. De otra parte, aquí se pretende realizar un estudio comparativo de la velocidad y capacidad relativa de retención de Cr (VI) en zeolitas tipo FAU, la cual en futuros estudios sería modificada con una bacteria que promueva la reducción de Cr (VI) a Cr (III), siendo este último retenido en la zeolita por intercambio iónico. En caso de utilizar el proceso de biosorción, la zeolita modificada podría utilizarse como catalizador competitivo y selectivo en oxidaciones catalíticas de compuestos orgánicos volátiles.

1.2 MARCO TEÓRICO

1.2.1 Residuos de combustión del carbón.

El carbón está constituido por componentes orgánicos y componentes inorgánicos (fases minerales) procedentes de la acumulación de restos vegetales y materia mineral en cuencas sedimentarias, y así como en su posterior evolución durante el enterramiento y diagénesis (Umaña, 2002).

En una central térmica alimentada con carbón, el proceso de combustión se realiza en la caldera, donde la energía interna de las materias primas se libera generando calor. La mayor parte de las centrales eléctricas utilizan el carbón para producir vapor de agua a alta temperatura y presión; y éste produce un movimiento en las turbinas que, a su vez genera corriente eléctrica. Todo proceso de combustión genera un impacto ambiental y en particular el de los carbones, con la producción de residuos sólidos que pueden causar problemas ambientales como lo son las cenizas volantes.

Estos problemas no solo afectan a la ordenación del territorio sino que, provocan riesgos de generación de polvo y de contaminación de aguas por lixiviación. De acuerdo con la European Association for Use of the By-Products of Coal-Fired Power Stations (ECOBA, 2008), los productos de la combustión del carbón (CCPs) se producen en las centrales térmicas que quema el carbón, ya sea duro o lignito. Debido a los componentes minerales del carbón y a la técnica de combustión, se tienen cenizas volantes (FA), cenizas de fondo (BA), escoria de calderas (BS) y las cenizas de combustión en lecho fluidizado (FBC) como productos de combustión, así como los productos de la desulfuración del gas de combustión (mayoritariamente constituidos por sulfato cálcico, yeso), que no son residuos de combustión propiamente dichos, sino que son subproductos del tratamiento de gases.

Otro residuo asociado a la industria del carbón es el Clínker natural que incluye una variedad de rocas térmicamente afectadas por piro metamorfismo.

1.2.1.1 Clínker. El Clínker natural es una roca piro metamórfica generada como consecuencia de la alteración térmica del protolito sedimentario a partir de la combustión natural de mantos de carbón (Figura 1). Aunque muchas cuencas carboníferas contienen este tipo de rocas, existe escasa información con relación a datos cuantitativos que hayan sido obtenidos de estas, y casi nula

respecto a sus condiciones de formación. La mineralogía del Clínker depende de variables físicas y químicas que incluyen la composición química del protolito sedimentario, la temperatura, el grado de fusión y el estado de oxidación, entre otros, y el grado al cual uno o más de estos factores afecta la estabilidad de las fases minerales que puede variar a escala microscópica. Sin embargo, algunas observaciones de campo y petrográficas combinadas con datos analíticos pueden ayudar a deducir la importancia relativa que tendrían dichos factores.



Figura 1. Aspecto geológico del Clínker natural en el depósito de carbón

En Latitud; 10° 59'09.96951''N Longitud: 72°43'07.59950''W. Fecha: 4/18/2012

1.2.1.2 Ceniza volante. Las cenizas volantes son polvos sólidos, considerados residuos, estos surgen por la captación en el proceso de combustión realizado en las centrales termoeléctricas, estas centrales son alimentadas a base de carbonos pulverizados. Las cenizas volantes se caracterizan por una distribución granulométrica fina y altos contenidos en aluminio y silicio en fases reactivas. Debido a estas propiedades, las cenizas volantes son una excelente materia prima para la síntesis de zeolitas mediante activación hidrotermal alcalina. Una utilidad para estas cenizas volantes son las adiciones para el hormigón, es por esto que hay que tener cierta regularidad sobre el subproducto.

Se han estudiado diferentes tipos de cenizas volantes con diferentes composiciones, para determinar la idoneidad de cada una de ellas en diferentes aplicaciones. Muchas investigaciones se han centrado en determinar los parámetros que condicionan su uso en extracción de sílice y síntesis de zeolitas pero además, dichos resultados sirven también para evaluar la idoneidad de éstas cenizas en otras aplicaciones.

Las principales características halladas son: contenido en elementos mayoritarios y trazas, composición mineral, parámetros físicos, tales como tamaño de grano, porosidad, densidad y morfología, propiedades de lixiviación y movilidad de los elementos mayoritarios y trazas de las cenizas volantes. El análisis morfológico muestra que las cenizas volantes están constituidas principalmente por un conjunto de micro esferas que pueden ser sólidas o huecas, cenoesferas, y pueden contener otras partículas esféricas menores en su interior, pleuroesferas. Conjuntamente a las partículas esféricas se identifican partículas esponjiformes de inquemados y partículas de morfología irregular compuestas por vidrio, cuarzo, calcita, anhidrita. Ver figura 2.

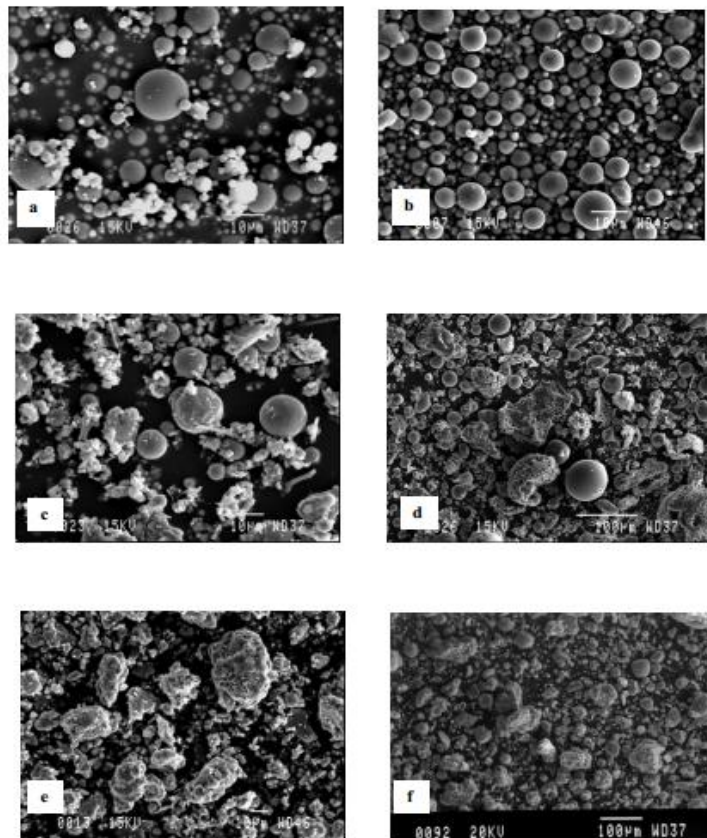
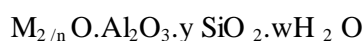


Figura 2. Diferentes tipos morfológicos presentes en las cenizas volantes. A, Narcea; b,SA1; c, Meirama; d, Tasajero; e, Escatroón; f, Ad Pontes

Otros usos de las cenizas volantes en diversos campos pueden ser: Estabilización de suelos, re cultivo de paisajes, fertilización del suelo, producción de geo polímeros, se aplica como relleno, en la industria de la construcción (cerámica y la producción de hormigón), como capa inferior en la construcción de carreteras. Algunas obras también se centran en la utilización de cenizas volantes como un material de adsorción barato para la purificación de aguas. Esta última propiedad puede ser aumentada por la conversión de las cenizas volantes a materiales zeolíticos (Derkowski et al., 2006; Wu et al., 2008; Querol et al., 2002).

1.2.2 Zeolitas. Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos de elementos de los grupos 1 y 2, en particular, Na, K, Mg, Ca, Sr y Ba. Su fórmula empírica es la siguiente (Moreno, 2002; Benavides, 2007):



Donde, M representa el ion intercambiable, n su estado de oxidación, y es 2 o mayor y w representa el agua contenida en los orificios de la zeolita.

La unidad básica de la estructura de una zeolita son los tetraedros de $[SiO_4]^{4-}$ y $[AlO_4]^{5-}$ que se unen entre sí compartiendo sus átomos (Figura 4). La sustitución de Si (IV) por Al (III) es la responsable de la carga negativa de la estructura (Querol et al., 2002) lo cual le confiere a las zeolitas su propiedad especial de intercambiar cationes y absorber moléculas en los canales vacíos resultantes de la red tridimensional que forman los tetraedros.

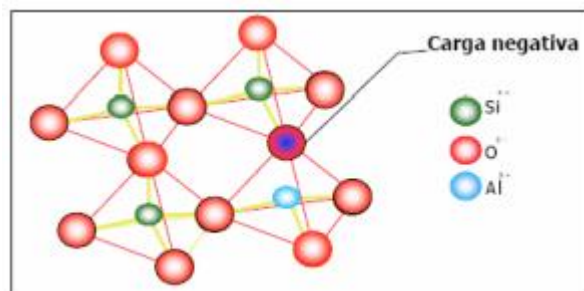


Figura 3. Balance de carga negativa en la estructura tetraédrica de una zeolita (Querol et al., 2002)

La unión de varios tetraedros (unidades primarias) a través de sus vértices da una amplia variedad de unidades secundarias, las cuales se interconectan formando una gran diversidad de poliedros o unidades terciarias, que se vuelven a interconectar formando el definitivo retículo tridimensional infinito. En la Figura 5 se representa las unidades primarias, secundarias y terciarias, así como la estructura final de dos zeolitas.

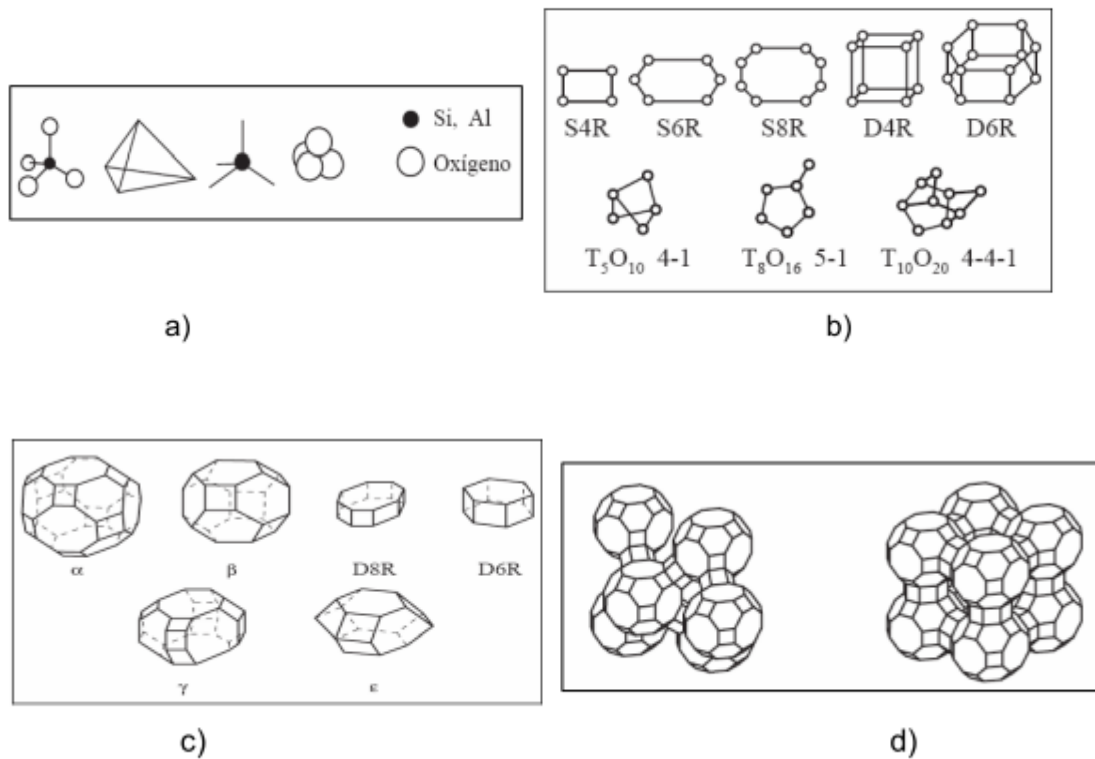


Figura 4. Unidades utilizadas en la descripción de las estructuras cristalinas de las zeolitas. a) unidades primarias. b) unidades secundarias. c) unidades terciarias. d) estructuras de zeolitas (Sánchez, 1994)

La estructura tridimensional contiene canales y huecos interconectados, ocupados por moléculas de agua y cationes susceptibles de generar fenómenos de intercambio iónico. El agua se puede eliminar, en general de forma reversible, por aplicación de calor; de esta forma se mantiene intacta la estructura cristalina, junto con la red de microporos que puede, en algunos casos, representar el 50% del volumen del sólido cristalino (Sánchez, 1994).

1.2.2.1 Aplicaciones de las zeolitas. Una de las características más interesantes de las zeolitas es su capacidad para actuar como tamices moleculares dada su propiedad de retener otras moléculas dentro de su estructura.

Como una consecuencia de esta propiedad estructural las zeolitas tienen un amplio rango de aplicaciones industriales, principalmente basadas en (Sánchez, 1994):

- Adsorción: Se observa que, actualmente, todas las aplicaciones de las zeolitas como adsorbentes se agrupan en dos categorías:

1. Procesos de purificación, que dependen en general de la selectividad superficial hacia moléculas polares o polarizables como H₂O, CO₂, etc.

2. Separaciones por tamaños, basadas en los principios de tamizado a escala molecular. Muchos procesos de purificación también suponen un tamizado molecular, ya que la selección de una zeolita como adsorbente implica la existencia de un tamaño de poro determinado que sirve para excluir moléculas que pueden ser potencialmente coadsorbidas.

- Catálisis: Durante los años cincuenta se realizaron una serie de hallazgos que han permitido la aplicación de zeolitas en reacciones catalíticas de hidrocarburos, reconociendo las propiedades ácidas de las zeolitas X e Y en sus diferentes formas (protonadas o con cationes metálicos multivalentes) y las propiedades selectivas de la zeolita A.

Desde 1962 se ha desarrollado de forma importante el craqueo catalítico mediante zeolitas, tanto en lo que se refiere al material, como al proceso. Otros procesos industriales que utilizan zeolitas como catalizadores son el hidrocrqueo catalítico y la isomerización de parafinas. Ambos están basados en la existencia de centros activos muy ácidos y en la selectividad relacionada con las fuerzas de adsorción muy grandes en el interior de las zeolitas; se utilizan zeolitas en forma ácida, hidrotermalmente estables y de gran tamaño de poro.

- Intercambio iónico: Esto se debe al exceso de carga negativa originada por la sustitución de Si (IV) por Al (III). Para compensar esta carga negativa, las zeolitas incorporan en su estructura cationes como Na⁺ /K⁺ /Ca²⁺ los cuales pueden ser intercambiados por otros cationes en base a la selectividad iónica (Wu et al., 2008, Juan et al., 2002).

La aplicación actual más importante de las zeolitas, basadas en las propiedades de intercambio iónico, es su uso en los detergentes como secuestrante del ión Ca²⁺ para producir el ablandamiento del agua. Ello es debido fundamentalmente a dos factores:

La necesidad de sustituir los fosfatos, que se venían utilizando en la composición de los detergentes, como secuestrante del ión Ca²⁺, por otros componentes no contaminantes, ya que la presencia de iones fosfato favorece la proliferación de algas rojas en las aguas del mar.

El empleo de zeolitas en la composición de detergentes no exige una ulterior regeneración. Dado que su coste es inferior al de las resinas de intercambio iónico, hace ventajosa su utilización con esta finalidad hasta el punto de que la zeolita A se viene utilizando en porcentajes del orden del 20% en peso en la formulación de detergentes.

Además, una de las aplicaciones más prometedoras es el uso de las zeolitas sintetizadas de cenizas volantes para la purificación de lodos y agua de metales pesados (Derkowski et al., 2006; Umaña, 2002; Moreno, 2002).

1.2.2.2 Síntesis de zeolitas. Las cenizas volantes tienen gran similitud en composición química y propiedades físico-químicas con el material volcánico que es el precursor de zeolitas naturales. Las zeolitas son conocidas como materiales útiles que contienen una gran área

superficial específica y capacidad de intercambio catiónico (CEC). Por esta razón, varios autores han experimentado en la síntesis de zeolitas a partir de cenizas volantes basados en la activación hidrotérmica alcalina de las cenizas volantes (Derkowski et al., 2006; Wu et al., 2008 y Querol et al., 2002).

Todas las metodologías desarrolladas se basan en la disolución de las fases de las cenizas volantes que contiene Si y Al con soluciones alcalinas (principalmente soluciones de NaOH y KOH) y la posterior precipitación del material zeolítico (Querol et al., 2002).

La síntesis hidrotérmica de zeolitas puede ser descrita de la siguiente manera y se encuentra esquematizada en la Figura 6 (Cundy et al., 2005):

1. Los reactivos amorfos que contienen sílica y alúmina son mezclados juntos con una fuente de cationes, por lo general en medio básico (alto pH).
2. La mezcla de reacción acuosa es calentada, con frecuencia (para temperaturas de reacción por encima de 100 °C) en un autoclave cerrado.
3. Durante algún tiempo, después de haber aumentado la temperatura de síntesis los reactivos siguen siendo amorfos.
4. Después de pasar el periodo de inducción (paso 1 a 3), el producto cristalino zeolítico puede ser detectado.
5. Gradualmente, todo el material amorfo es reemplazado por una masa aproximadamente igual de cristales de zeolita (que son recuperados por filtración, lavado y secado).

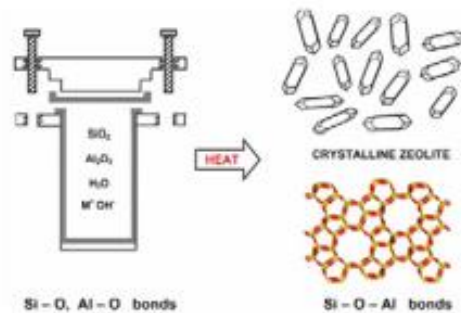


Figura 5. Síntesis hidrotérmica de zeolitas

La metodología que se utilizó en este trabajo es la de fusión alcalina seguido de un envejecimiento y por ultimo un tratamiento hidrotérmico, que se basa en la fusión a altas temperaturas de una mezcla agente alcalino (NaOH) / materia prima (ceniza volante o clinker natural) que facilita la formación de silicatos y aluminatos de sodio solubles en agua que refuerzan la formación de zeolitas durante el envejecimiento y el tratamiento hidrotérmico después de la fusión (Keka et al., 2004).

1.2.3 Difracción de Rayos X. La difracción de rayos X es una de las técnicas que goza de mayor prestigio entre la comunidad científica para elucidar estructuras cristalinas, debido a su precisión y a la experiencia acumulada durante décadas, elementos que la hacen muy fiable. Los rayos X que más interesan en el campo de la cristalografía son aquellos que disponen de una longitud de onda próxima a 1 Å y corresponden a una frecuencia de aproximadamente 3 millones de THz y a una energía de 12.4 keV, que a su vez equivaldría a una temperatura de unos 144 millones de grados.

Entre las técnicas más utilizadas en la difracción de rayos X se encuentran la de muestras policristalinas o técnica de polvo y la técnica de monocristal. La técnica de polvo es útil para estudiar aquellas especies o compuestos que no se presentan o no es posible obtener en forma de monocristales.

Método de Polvo. Cuando se coloca un cristal enfrente de un haz de radiación X, un plano se colocará exactamente en el valor correcto de θ para reflejar; entonces, si rotamos el cristal alrededor de la dirección del haz incidente de rayos X de tal forma que el plano que causa la reflexión esté aún colocado en el ángulo θ en relación al haz de rayos X, el haz reflejado describirá un cono con el cristal en el ápice del cono. Sin embargo, cuando no tenemos un cristal sino que tenemos un ciento de cristales cada uno de ellos colocado de tal forma que un plano está exactamente en el ángulo de reflexión correcto, con respecto al haz incidente, tendremos un ciento de haces incidentes cada uno dándonos un punto observable.

Si la muestra en polvo se coloca dentro del haz de rayos X, habrá muchos cristales en ese polvo que estarán en posición de reflejar el haz incidente y habrá un número suficiente de ellos para conseguir el efecto no de reflexión puntual, sino de una serie continua de reflexiones puntuales las cuales caerán a lo largo del arco del cono. Esta es la base del así llamado método de polvo o de Debye-Scherrer que es probablemente la técnica más comúnmente utilizada en cristalografía de rayos X.

El difractor de polvo. El difractor de polvo es un instrumento que registra la información en un detector electrónico de radiaciones y es operado con la ayuda de una computadora; este detector está dotado de un sistema de movimiento continuo y uniforme que le permite deslizarse a lo largo del intervalo angular donde se producen las reflexiones de Bragg. El perfil de difracción sencillamente aparece formado por una serie de máximos de intensidad distribuidos en función de los valores angulares, 2θ , de las reflexiones que representan. Las alturas de estos máximos, o más, exactamente, sus áreas, constituyen magnitudes representativas de las intensidades de las reflexiones.

Análisis cualitativo. Cada sustancia produce siempre un diagrama de difracción característico, independientemente de que se encuentre en estado puro o formando parte de una mezcla de sustancias; realizado el proceso de búsqueda de picos, se continúa con la búsqueda por comparación con fichas preexistentes en el PDF (Powder Diffraction File) de la ICDD (International Centre for Diffraction Data) que contiene información

1.2.4 Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier. La región infrarroja abarca las regiones del espectro comprendidas entre los números de onda de 12800 a 10 cm^{-1} aproximadamente, lo que corresponde a las longitudes de onda de 0.78 a 1000 μm .

La espectroscopia infrarroja es una técnica instrumental muy versátil para el análisis cualitativo, que cobra especial relevancia en la identificación de compuestos inorgánicos. Una condición indispensable para la identificación de un compuesto por espectroscopia infrarroja, es conocer el espectro IR del compuesto puro al fin de realizar una comparación entre ambos, bien sea manual o a través de una estación de datos, o conocer las bandas características para unas clases de compuestos.

1.2.5 Microscopía Electrónica de Barrido. La operación del SEM consiste de aplicar un voltaje entre la muestra y un filamento conductor, dando por resultado la emisión del electrón del filamento a la muestra. Esto ocurre en un ambiente de vacío que se extiende de 10^{-1} a 10^{-10} Torr. Los electrones son dirigidos a la muestra por una serie de lentes electromagnéticas. Las interacciones con la muestra que dan lugar a la emisión de electrones o de fotones ocurren mientras que los electrones penetran la superficie. Las partículas emitidas se pueden recoger con el detector apropiado para rendir la información sobre el material. La imagen de SEM formada es el resultado de la intensidad de la emisión del electrón secundario para cada punto (x,y) durante el barrido del haz electrónico a través de la superficie.

1.2.6. Absorción atómica

La aplicación analítica de la Absorción atómica se basa fundamentalmente en la fuente de absorción que presentan algunos átomos a longitudes de ondas características, que coinciden con las líneas del espectro de emisión del metal. Este método consiste en la medición de las especies atómicas por su absorción a una longitud de onda particular. La especie atómica se logra por la atomización de la muestra, la técnica de atomización más usada es la absorción atómica con flama o llama, que nebuliza la muestra y luego la disemina en forma de aerosol dentro de una llama de aire acetileno u óxido nitroso-acetileno (Morral et al.,2003).

Las posibles interferencias que se pueden presentar en la espectroscopia de absorción atómica se clasifican en tres tipos, químicas, de ionización y de matriz (Skoog et al., 1994).

Interferencias químicas, provienen generalmente de la disposición incompleta de los compuestos de los elementos por determinar, por lo tanto los resultados analíticos pueden depender de otros elementos y radicales presentes en la solución, la mayoría de estas interferencias se remueven utilizando una llama de mayor temperatura.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Para llevar el proceso de síntesis de zeolitas se tomaron como materiales de partida ceniza volante y clinker natural.

Las cenizas volantes utilizadas fueron obtenidas de la central termoeléctrica Termopaipa, Boyaca. El clinker natural proviene de la mina abierta de EL CERREJÓN en Colombia.

2.1 TRATAMIENTO DE MATERIAL DE PARTIDA

Se trituró la muestra original de Clinker Natural en varios fragmentos para disminuir el tamaño de partícula, se macero en el mortero de ágata automático hasta obtener el material pulverizado.

Al Clinker natural se le realizó un tratamiento previo en la trituradora de mandíbula (bb200), molino de mortero de Ágata (RM100) y un vibrador de tamices (RO-Tp) todos de marca RETSCH para llevar estos materiales a un tamaño de partícula menor de doscientas micras (200 μm), la ceniza volante también fue pasada por el vibrador de tamices.

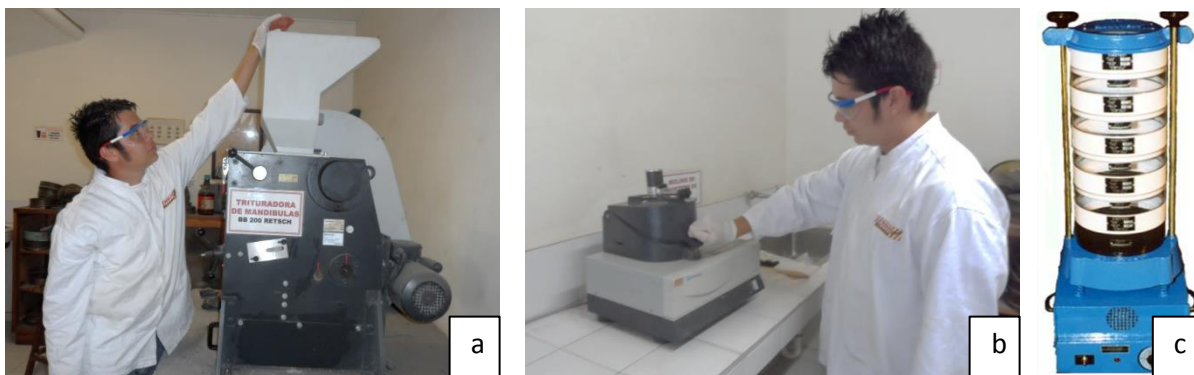


Figura 6: a) Trituradora de mandíbula BB 200 RETSCH, b) Mortero de ágata Retsch RM100 c) vibrador de tamices (RO-Tp).

2.2 CARACTERIZACION DEL MATERIAL DE PARTIDA

2.2.1 Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Para los análisis de SEM se utilizó un Microscopio electrónico de barrido Quanta 650 FEG SEM que utiliza la tecnología de emisión de campo (Schotty Field Emission Gun) para la generación del haz de electrones, en modo de *Electrones secundarios (SE)* Las imágenes al SEM fueron tomadas utilizando las siguientes condiciones experimentales: magnificación = 20000--1000x, distancia de trabajo (WD) = 8.1-11, voltaje de aceleración (HV) = 8-10 kV, modo SE, detector ETD y BSED.



Figura 7: Microscopio electrónico de barrido Quanta 650 FEG SEM que utiliza la tecnología de emisión de campo (Schotty Field EmissionGun)

2.2.2 Caracterización Mineralógica por Difracción de Rayos X.

La muestra inicial de clinker en forma de roca fue triturada y pulverizada utilizando la trituradora de mandíbula BB 200 RETSCH Y un molino de mortero marca Retsch modelo RM 100. Luego se realizó una separación de la muestra original de cenizas volantes y clinker natural a través de tamiz 400 mesh (38 μm). Por último, cada muestra fue montada en un portamuestra de polimetilmetacrilato (PMMA) mediante la técnica de llenado frontal, para hacerles el análisis mineralógico.

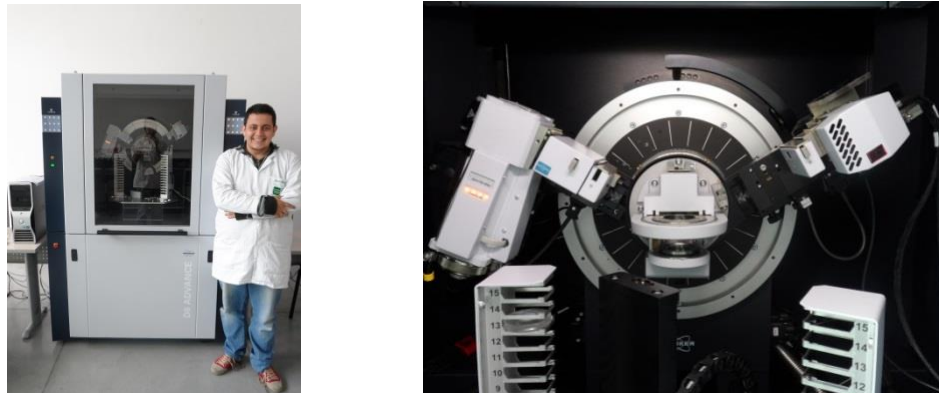


Figura 8 difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con geometría Da Vinci

La toma de datos de difracción se realizó en un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con geometría Da Vinci de la Universidad Industrial de Santander. Las condiciones de trabajo para cada muestra se describen en la Tabla 1, el equipo se muestra en la figura 8.

Tabla 1. Parámetros de medida de DRX

Voltaje	40(kV)
Corriente	30(mA)
Rendija de Divergencia	0.6mm
Rendijas Soller Primario	2.5°
Muestreo	0.01526° 2theta
Rango de Medición	3.5-70° 2theta
Radiación	CuK α 1
Filtro	Níquel
Detector	Lineal LynxEye
Tipo de barrido	A pasos
Tiempo de muestreo	0.4 segundos

El análisis cualitativo de las fases presentes en la muestra se realizó mediante comparación del perfil observado con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del *International Centre for Diffraction Data* (ICDD).

Las muestras obtenidas en los pasos anteriores fueron medidas bajo las condiciones descritas en la Tabla 1 y el análisis cualitativo de las fases presentes en la muestras se realizó mediante comparación del perfil observado con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del *International Centre for Diffraction Data* (ICDD).

2.2.3 Análisis por Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier

La información de la composición del clinker natural, la ceniza volante y las Zeolitas sintetizada fue confirmada por espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier FT-IR, utilizando un espectrómetro marca BRUKER TENSOR 27 a 20 ° C y la aplicación de 30 exploraciones para la muestra. Se utilizó una celda PLATINUM BRUKER ATR, como se muestra en la figura 9.



Figura 9. Espectrómetro marca BRUKER TENSOR 27 a 20 ° C utilizando una celda PLATINUM BRUKER ATR

2.3 DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE RETENCIÓN DE CROMO

En este estudio, la muestra que poseía Cr fue obtenida a partir de una empresa de galvanizados y cromados, para evaluar los materiales zeolíticos que se obtuvieron en la etapa de síntesis mediante experimentos de adsorción. El grado de adsorción se investigó en función del tiempo de contacto. Posteriormente, se llevó a cabo el filtrado por gravedad y se determinó la concentración en el filtrado mediante absorción atómica. Los datos obtenidos se procesaron, representando la cantidad de metal retenido (en $\mu\text{g Metal/g adsorbente}$) en función de la concentración inicial. Estos datos se obtuvieron gracias al equipo Agilent Technologies 240 FS.

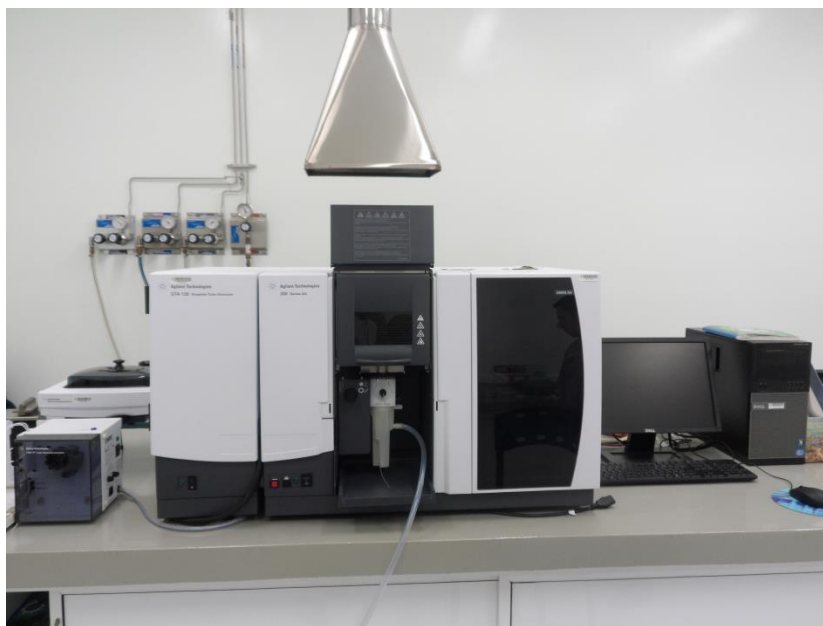


Figura 10. Espectrómetro de absorción atómica Agilent Technologies 240 FS

2.4 SÍNTESIS DE ZEOLITAS

Una vez conocida la composición mineralógica del clinker natural y de la ceniza volante, se procedió a realizar los experimentos de síntesis de *zeolitas*. El procedimiento de síntesis se llevó a cabo por fusión alcalina seguida del envejecimiento y del tratamiento hidrotérmico, utilizando como agente activante hidróxido de sodio. Adicionalmente, se estudió la influencia de la temperatura y el tiempo de reacción en el tratamiento hidrotérmico del proceso de zeolitización (Keka, 2004; Ríos, 2008a,b). Inicialmente se mezcló en un molino de mortero marca Retsch modelo RM 100 NaOH en pellets (99% Aldrich) con ceniza volante o clinker natural manteniendo una relación activador alcalino/materia prima = 1.2, hasta obtener una mezcla homogénea (Figura 8a). La mezcla resultante se calcinó a 800 °C durante 1 h (Figura 8b). El producto alcalino fusionado se disolvió en agua (relación agua/producto alcalino fusionado = 5 ml/g), con agitación por 30 min hasta obtener un hidrogel homogéneo (Figura 8c), este gel de reacción se transfirió a un reactor de politetrafluoroetileno PTFE (Teflón) de 50 ml y se dejó en envejecimiento por 6-12-24 h (estático y ultrasonido). Para realizar el tratamiento hidrotérmico, se calentó a 80°C durante un rango de

tiempo entre 6 y 24 horas (Figura 8d). Una vez terminado el proceso de calentamiento el material obtenido se filtró y se lavó con agua destilada hasta obtener un pH de 7 en el filtrado con el fin de remover el exceso de álcali (Figura 8e). Finalmente las muestras fueron secadas a 60 °C durante 1 hora (Figura 8f). Las condiciones experimentales utilizadas en la transformación hidrotérmica del clinker natural y ceniza volante se relacionan en la Tabla 2

Tabla 2. Condiciones de síntesis

Ensayo	Relación Materia Prima /NaOH		Fusión Alcalina		Relación producto fusionado/ agua (g/mL)	Tiempo de enjecimiento		Tratamiento hidrotérmico	
	CLK/NaO H	CEV:NaO H	T(°C)	t (h)		Estático (h)	Ultrasonido (h)	T (°C)	t(h)
1	1 /1.2		800	2	5.0/25.0	6		80	6
2	1/1.2		800	2	5.0/25.0	6		80	6
3	1 /1.2		800	2	5.0/25.0	6		80	6
4	1 /1.2		800	2	5.0/25.0	12		80	6
5	1 /1.2		800	2	5.0/25.0	12		80	6
6	1 /1.2		800	2	5.0/25.0	12		80	6
7	1 /1.2		800	2	5.0/25.0	24		80	6
8	1 /1.2		800	2	5.0/25.0	24		80	6
9	1 /1.2		800	2	5.0/25.0	24		80	6
10	1 /1.2		800	2	5.0/25.0	24		80	6
11	1 /1.2		800	2	5.0/25.0	6		80	12
12	1 /1.2		800	2	5.0/25.0	6		80	12
13	1 /1.2		800	2	5.0/25.0	6		80	12
14	1 /1.2		800	2	5.0/25.0	12		80	12
15	1 /1.2		800	2	5.0/25.0	12		80	12
16	1 /1.2		800	2	5.0/25.0	12		80	12
17	1 /1.2		800	2	5.0/25.0	24		80	12
18	1 /1.2		800	2	5.0/25.0	24		80	12
19	1 /1.2		800	2	5.0/25.0	24		80	12
20	1 /1.2		800	2	5.0/25.0	24		80	12
21	1 /1.2		800	2	5.0/25.0	6		80	24
22	1 /1.2		800	2	5.0/25.0	6		80	24
23	1 /1.2		800	2	5.0/25.0	6		80	24
24	1 /1.2		800	2	5.0/25.0	12		80	24
25	1 /1.2		800	2	5.0/25.0	12		80	24
26	1 /1.2		800	2	5.0/25.0	12		80	24
27	1 /1.2		800	2	5.0/25.0	24		80	24
28	1 /1.2		800	2	5.0/25.0	24		80	24
29	1 /1.2		800	2	5.0/25.0	24		80	24

30	1 /1.2		800	2	5.0/25.0	24		80	24
31	1 /1.2		800	2	5.0/25.0		6	80	6
32	1 /1.2		800	2	5.0/25.0		6	80	6
33	1 /1.2		800	2	5.0/25.0		6	80	6
34	1 /1.2		800	2	5.0/25.0		12	80	6
35	1 /1.2		800	2	5.0/25.0		12	80	6
36	1 /1.2		800	2	5.0/25.0		12	80	6
37	1 /1.2		800	2	5.0/25.0		24	80	6
38	1 /1.2		800	2	5.0/25.0		24	80	6
39	1 /1.2		800	2	5.0/25.0		24	80	6
40	1 /1.2		800	2	5.0/25.0		24	80	6
41	1 /1.2		800	2	5.0/25.0		6	80	12
42	1 /1.2		800	2	5.0/25.0		6	80	12
43	1 /1.2		800	2	5.0/25.0		6	80	12
44	1 /1.2		800	2	5.0/25.0		12	80	12
45	1 /1.2		800	2	5.0/25.0		12	80	12
46	1 /1.2		800	2	5.0/25.0		12	80	12
47	1 /1.2		800	2	5.0/25.0		24	80	12
48	1 /1.2		800	2	5.0/25.0		24	80	12
49	1 /1.2		800	2	5.0/25.0		24	80	12
50	1 /1.2		800	2	5.0/25.0		24	80	12
51	1 /1.2		800	2	5.0/25.0		6	80	24
52	1 /1.2		800	2	5.0/25.0		6	80	24
53	1 /1.2		800	2	5.0/25.0		6	80	24
54	1 /1.2		800	2	5.0/25.0		12	80	24
55	1 /1.2		800	2	5.0/25.0		12	80	24
56	1 /1.2		800	2	5.0/25.0		12	80	24
57	1 /1.2		800	2	5.0/25.0		24	80	24
58	1 /1.2		800	2	5.0/25.0		24	80	24
59	1 /1.2		800	2	5.0/25.0		24	80	24
60	1 /1.2		800	2	5.0/25.0		24	80	24
61	1 /1.2	1 /1.2	800	2	5.0/25.0	6		80	6
62	1 /1.2	1/1.2	800	2	5.0/25.0	6		80	6
63	1 /1.2	1 /1.2	800	2	5.0/25.0	6		80	6
64	1 /1.2	1 /1.2	800	2	5.0/25.0	12		80	6
65	1 /1.2	1 /1.2	800	2	5.0/25.0	12		80	6
66	1 /1.2	1 /1.2	800	2	5.0/25.0	12		80	6
67	1 /1.2	1 /1.2	800	2	5.0/25.0	24		80	6
68	1 /1.2	1 /1.2	800	2	5.0/25.0	24		80	6
69	1 /1.2	1 /1.2	800	2	5.0/25.0	24		80	6
70	1 /1.2	1 /1.2	800	2	5.0/25.0	24		80	6

71	1 /1.2	1 /1.2	800	2	5.0/25.0	6	80	12	
72	1 /1.2	1 /1.2	800	2	5.0/25.0	6	80	12	
73	1 /1.2	1 /1.2	800	2	5.0/25.0	6	80	12	
74	1 /1.2	1 /1.2	800	2	5.0/25.0	12	80	12	
75	1 /1.2	1 /1.2	800	2	5.0/25.0	12	80	12	
76	1 /1.2	1 /1.2	800	2	5.0/25.0	12	80	12	
77	1 /1.2	1 /1.2	800	2	5.0/25.0	24	80	12	
78	1 /1.2	1 /1.2	800	2	5.0/25.0	24	80	12	
79	1 /1.2	1 /1.2	800	2	5.0/25.0	24	80	12	
80	1 /1.2	1 /1.2	800	2	5.0/25.0	24	80	12	
81	1 /1.2	1 /1.2	800	2	5.0/25.0	6	80	24	
82	1 /1.2	1 /1.2	800	2	5.0/25.0	6	80	24	
83	1 /1.2	1 /1.2	800	2	5.0/25.0	6	80	24	
84	1 /1.2	1 /1.2	800	2	5.0/25.0	12	80	24	
85	1 /1.2	1 /1.2	800	2	5.0/25.0	12	80	24	
86	1 /1.2	1 /1.2	800	2	5.0/25.0	12	80	24	
87	1 /1.2	1 /1.2	800	2	5.0/25.0	24	80	24	
88	1 /1.2	1 /1.2	800	2	5.0/25.0	24	80	24	
89	1 /1.2	1 /1.2	800	2	5.0/25.0	24	80	24	
90	1 /1.2	1 /1.2	800	2	5.0/25.0	24	80	24	
91	1 /1.2	1 /1.2	800	2	5.0/25.0		6	80	6
92	1 /1.2	1 /1.2	800	2	5.0/25.0		6	80	6
93	1 /1.2	1 /1.2	800	2	5.0/25.0		6	80	6
94	1 /1.2	1 /1.2	800	2	5.0/25.0		12	80	6
95	1 /1.2	1 /1.2	800	2	5.0/25.0		12	80	6
96	1 /1.2	1 /1.2	800	2	5.0/25.0		12	80	6
97	1 /1.2	1 /1.2	800	2	5.0/25.0		24	80	6
98	1 /1.2	1 /1.2	800	2	5.0/25.0		24	80	6
99	1 /1.2	1 /1.2	800	2	5.0/25.0		24	80	6
100	1 /1.2	1 /1.2	800	2	5.0/25.0		24	80	6
101	1 /1.2	1 /1.2	800	2	5.0/25.0		6	80	12
102	1 /1.2	1 /1.2	800	2	5.0/25.0		6	80	12
103	1 /1.2	1 /1.2	800	2	5.0/25.0		6	80	12
104	1 /1.2	1 /1.2	800	2	5.0/25.0		12	80	12
105	1 /1.2	1 /1.2	800	2	5.0/25.0		12	80	12
106	1 /1.2	1 /1.2	800	2	5.0/25.0		12	80	12
107	1 /1.2	1 /1.2	800	2	5.0/25.0		24	80	12
108	1 /1.2	1 /1.2	800	2	5.0/25.0		24	80	12
109	1 /1.2	1 /1.2	800	2	5.0/25.0		24	80	12
110	1 /1.2	1 /1.2	800	2	5.0/25.0		24	80	12
111	1 /1.2	1 /1.2	800	2	5.0/25.0		6	80	24

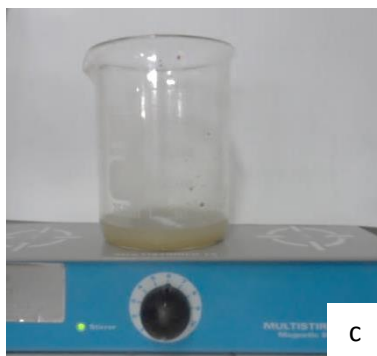
112	1 /1.2	1 /1.2	800	2	5.0/25.0	6	80	24
113	1 /1.2	1 /1.2	800	2	5.0/25.0	6	80	24
114	1 /1.2	1 /1.2	800	2	5.0/25.0	12	80	24
115	1 /1.2	1 /1.2	800	2	5.0/25.0	12	80	24
116	1 /1.2	1 /1.2	800	2	5.0/25.0	12	80	24
117	1 /1.2	1 /1.2	800	2	5.0/25.0	24	80	24
118	1 /1.2	1 /1.2	800	2	5.0/25.0	24	80	24
119	1 /1.2	1 /1.2	800	2	5.0/25.0	24	80	24
120	1 /1.2	1 /1.2	800	2	5.0/25.0	24	80	24



a



b



c



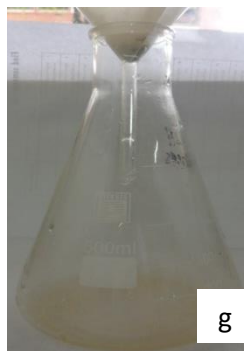
d



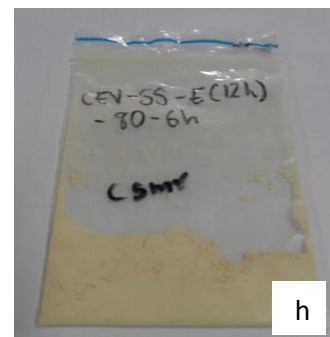
e



f



g



h

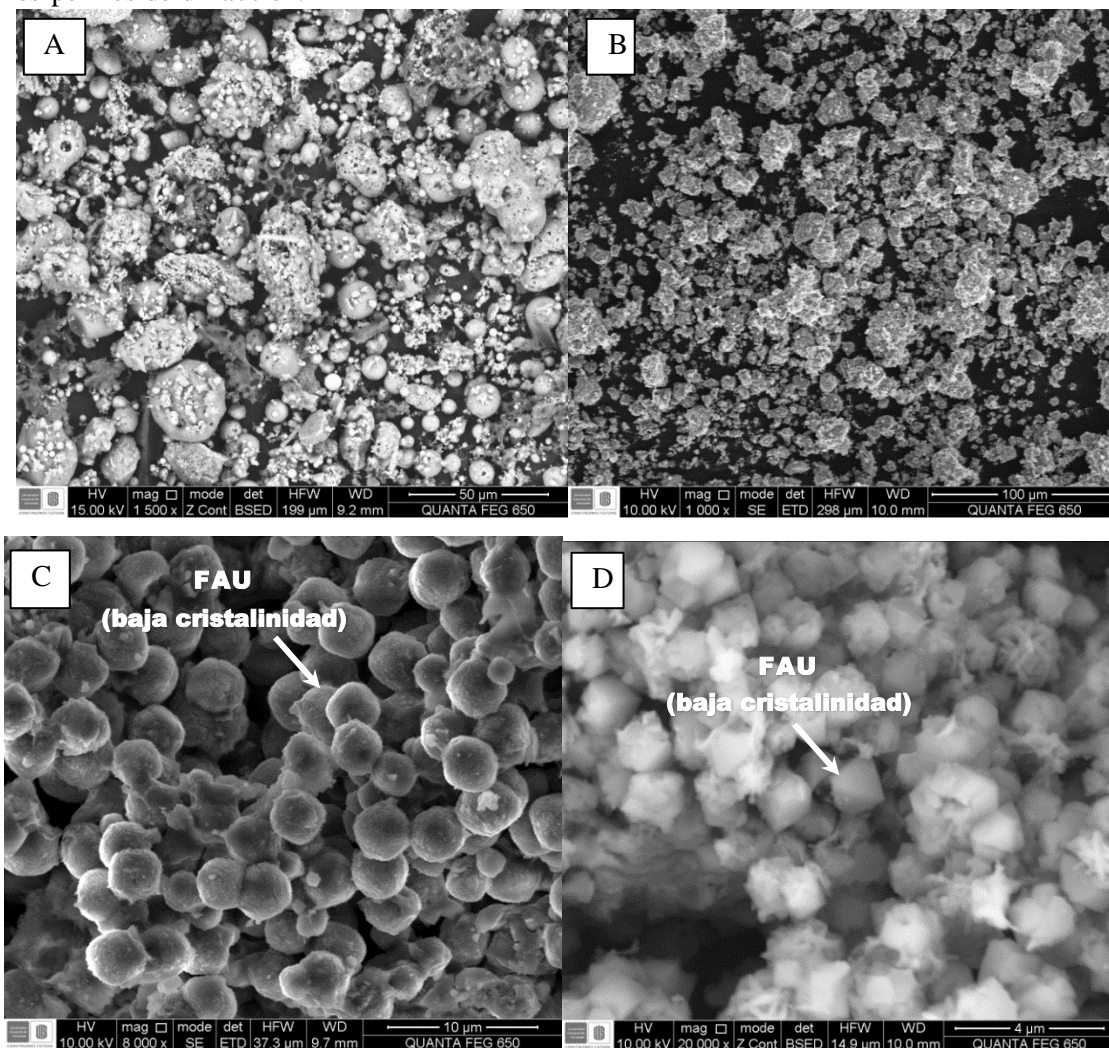
Figura 11. a) mezcla de NaOH con el material de partida; b) fusión NaOH/material de partida; c) agitación magnética del gel de reacción; d) envejecimiento estático e) envejecimiento ultrasonido f) calentamiento del gel de reacción; g) filtración del producto sintético; h) producto final después del secado

2.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS

La caracterización se llevó a cabo utilizando las técnicas de difracción de rayos X (análisis cualitativo), espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier descritas anteriormente y microscopía electrónica de barrido (SEM) que se describe a continuación:

2.5.1 Análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM).

La Figura 12 ilustra algunas imágenes obtenidas al SEM para las cenizas volantes, Clinker Natural y algunas imágenes representativas de los materiales zeolíticos. Gracias a las imágenes tomadas en SEM se escogieron las mejores cristalizaciones de las zeolitas gracias a su morfología. Las muestras de material zeolítico a partir de estos resultados se les tomó el perfil de DRX, teniendo en cuenta como variaba estas muestras con su tratamiento hidrotérmico, que se muestra más adelante. Figuras 12. A y B muestran las microfotografías de las cenizas volantes y el Clinker natural. Figuras 12 C) muestran aglomerados de partículas de *Zeolita PI*, la figura 12. D) muestra partículas de zeolitas tipo faujasita con algunos aglomerados de zeolita tipo sodalita las figuras 12. f-g muestran morfologías de estas zeolitas., esto se puede concluir gracias a los resultados obtenidos a partir de los perfiles de difracción.



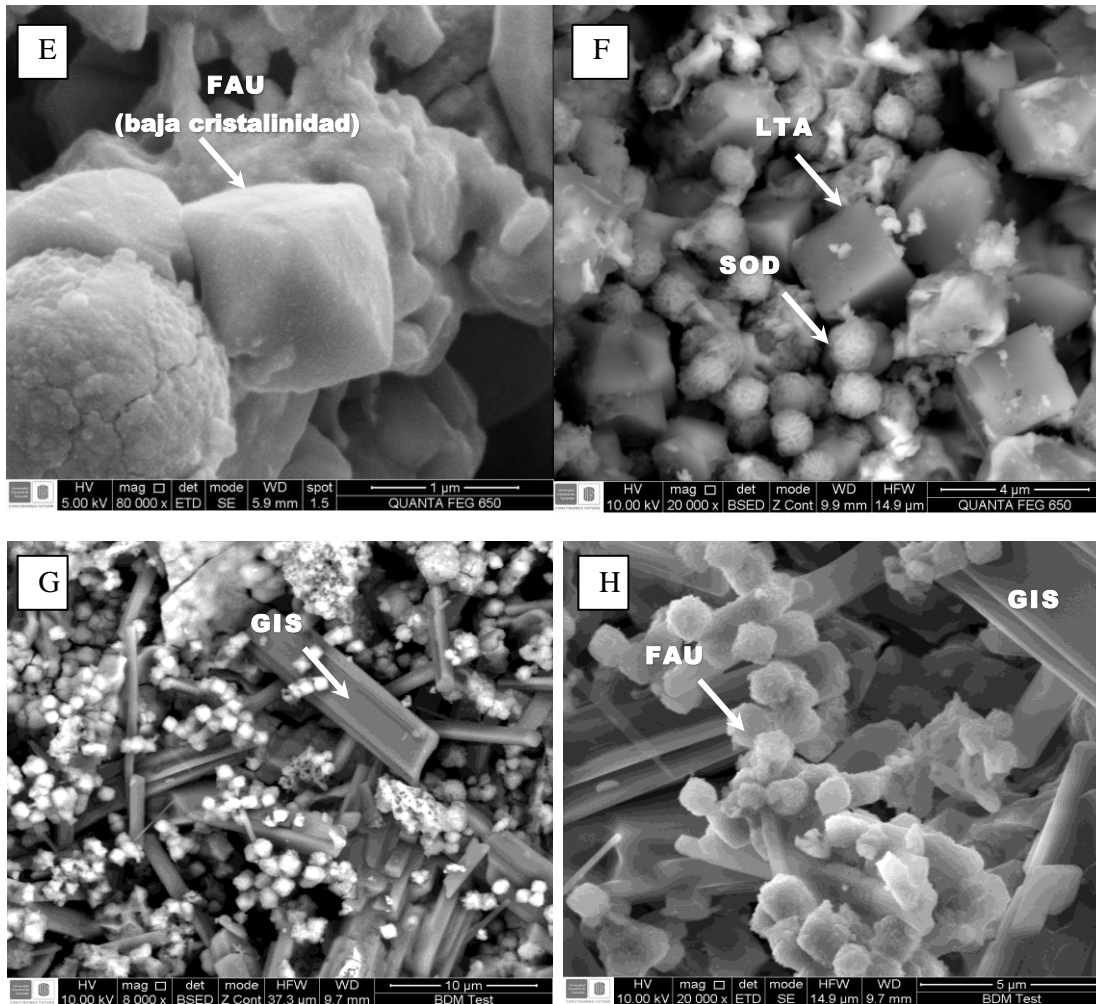


Figura 12. A) Cenizas Volantes B) Clinker Natural C) CEV-SS-E12-12H D) CLK-SS-E6-24H E) zeolita FAU de baja cristalinidad F) Zeolita LTA y Sodalita G) GIS H) FAU y GIS

3.5.2 Análisis químico:

Mediante la sonda EDAX serie SDD Apollo X se identificó los elementos presentes en la muestra evaluando los porcentajes en peso atómico, número atómico y su distribución mediante un punto de interés. Para las cenizas Volantes, Clinker Natural y algunos materiales zeolíticos que se muestran a continuación.

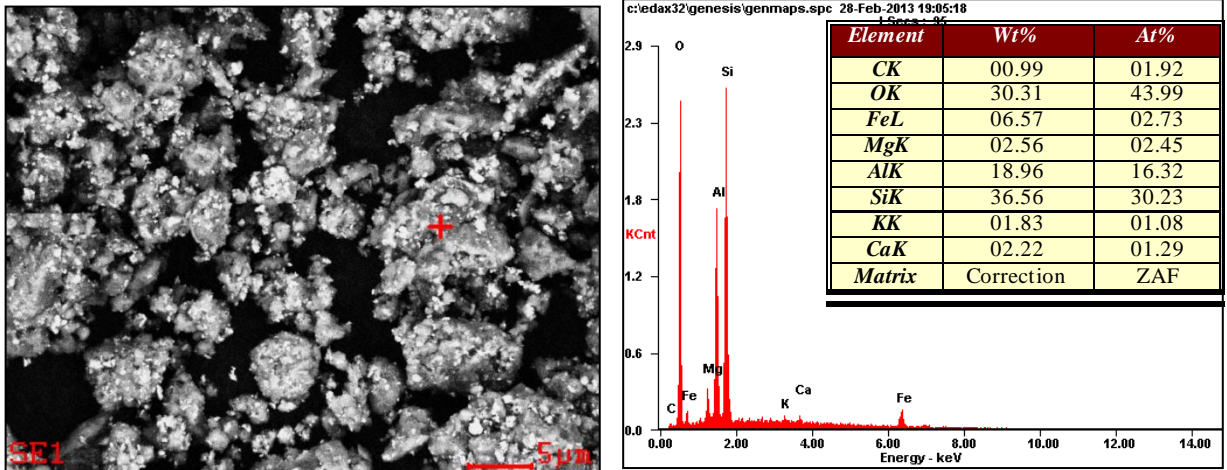


Figura 13. Composición química de las cenizas Volantes.

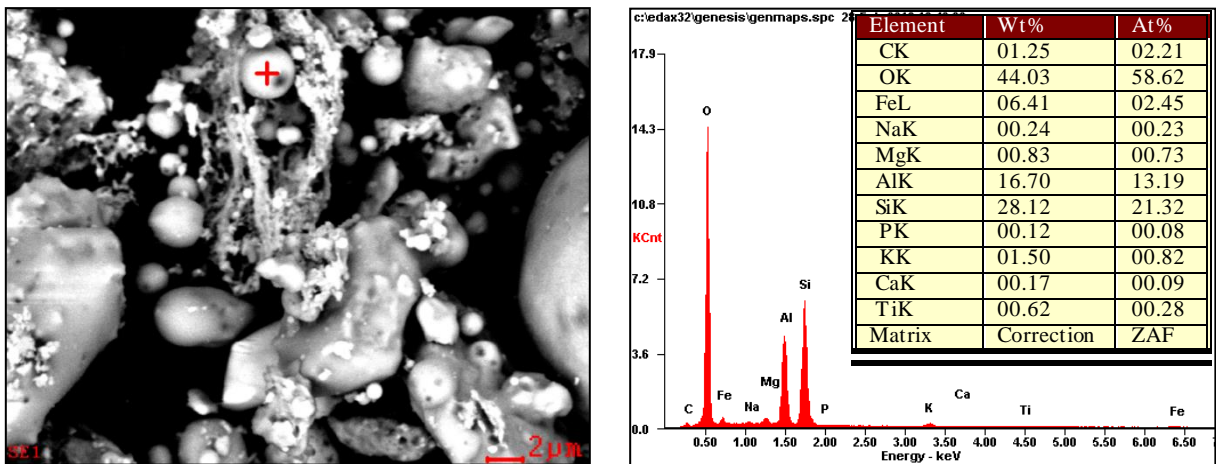


Figura 14. Composición química del Clinker Natural

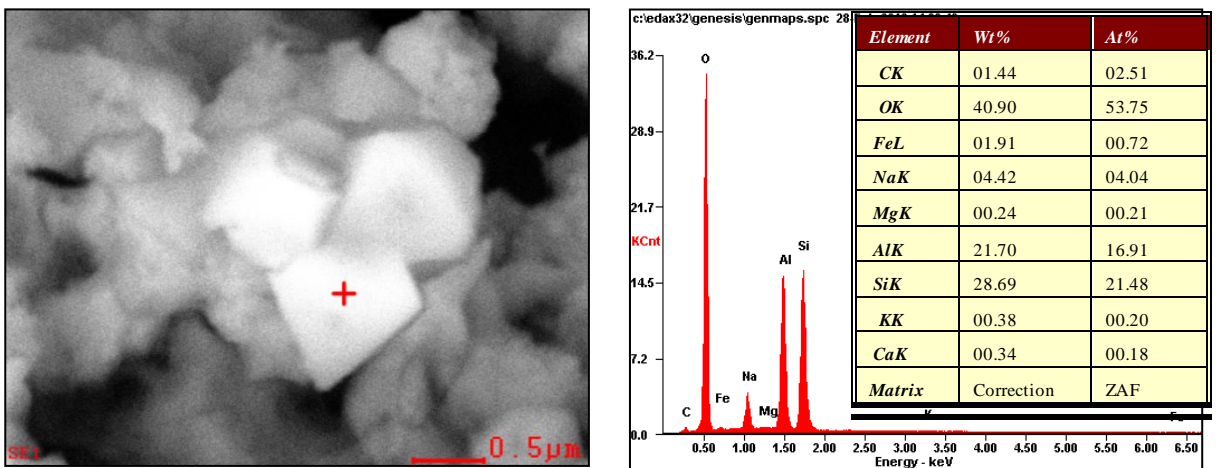


Figura 15. Material zeolítico sintetizado.

3.5.3 Caracterización Mineralógica por Difracción de Rayos X

En la Figura 16 Y 17 se muestran los difractogramas de rayos X de la materia prima (Cenizas volantes y Clinker Natural), así como sus productos obtenidos, luego de la fusión de este material con NaOH (sólido y en solución) a 800 °C, su envejecimiento y tratamiento hidrotérmico. Los cambios más importantes en los perfiles de difracción de rayos X son la reducción en la intensidad de los picos característicos del material original y la aparición de los picos correspondientes a materiales zeolíticos los cuales aumentan en intensidad con el tiempo de monitoreo.

La caracterización mineralógica por DRX de la ceniza volante muestra que este material está compuesto principalmente por las fases cristalinas *cuarzo* (SiO_2) además de otras en menor proporción como *mullita* ($(\text{Al}_{2.34}\text{Si}_{0.66})\text{O}_{4.83}$) además de *hematita* (Fe_2O_3).

La caracterización mineralógica por DRX del clinker natural muestra que este material está compuesto principalmente por las fases cristalinas *cuarzo* (SiO_2) además de otras en menor proporción como *hematita* (Fe_2O_3) y *magnetita* (Fe_3O_4) como se muestra en la figura 17, además de Rutilo (TiO_2), Calcita (Ca CO_3), Beidellita ($(\text{Na, Ca})_{0.3} \text{Al}_2 (\text{Si, Al})_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$) y Nontronita $\text{Na}_{0.3} \text{Fe}_2 \text{Si}_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Las Figura 18 muestran el efecto del tiempo y la temperatura en el tratamiento hidrotérmico después de llevar a cabo la fusión de la ceniza volante con NaOH. La principal fase cristalina obtenida para la muestras que se obtuvo por fusión alcalina en estado sólido-sólido que presentaban doce horas de envejecimiento estático y 6-12-24 horas de tratamiento Hidrotérmico fue la *Zeolita PI* ($\text{Na}_6 \text{Al}_6 \text{Si}_{10} \text{O}_{32} (\text{H}_2\text{O})_{12}$), además se obtuvo *Faujasita* ($\text{Na}_{71} ((\text{Si}_{121} \text{Al}_{71}) \text{O}_{384})$), *Sodalita* ($\text{Na}_8 (\text{Al}_6 \text{Si}_6 \text{O}_{24})$) y *Ferriarita* ($\text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_{2.71} \text{O}_{9.42} \cdot 4.39 \text{H}_2\text{O}$) como fase secundaria, se puede decir esto gracias a que presentan una menor intensidad.

En la Figura 19 se presentan los perfiles de difracción de rayos-X para las síntesis de la ceniza volante llevadas a cabo en fase solido- liquido con envejecimiento de 12 horas y un tratamiento hidrotérmico de 6-12 y 24 horas, se observó la aparición de algunos picos característicos de la zeolita *Faujasita* ($\text{Na}_{71} ((\text{Si}_{121} \text{Al}_{71}) \text{O}_{384})$) y Zeolita P1 como fase primaria además de *Sodalita* y *Ferriarita*.

Las Figuras 20 muestran el efecto del tiempo y la temperatura en el tratamiento hidrotérmico después de llevar a cabo la fusión del clinker natural con NaOH. La principal fase cristalina obtenida para la muestras que presentaban seis horas de envejecimiento estático y 6-12-24 horas de tratamiento Hidrotérmico fue la *Faujasita* ($\text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_{2.5} \text{O}_9 \cdot 6.2 \text{H}_2\text{O}$), además se obtuvo *Sodalita*, *Zeolita LTA* Y *Zeolita A* como fase secundaria, se puede decir esto gracias a que presentan una menor intensidad.

En la Figura 21 se presentan los perfiles de difracción de rayos-X para las síntesis del Clinker Natural llevada a cabo en fase solido-liquido con envejecimiento de 12 horas y un tratamiento hidrotérmico de 6-12 y 24 horas. De los difractogramas se observa que a los 12 horas de envejecimiento con 6 horas de hidrotérmico se observó la aparición de algunos picos característicos de la *Sodalita*.

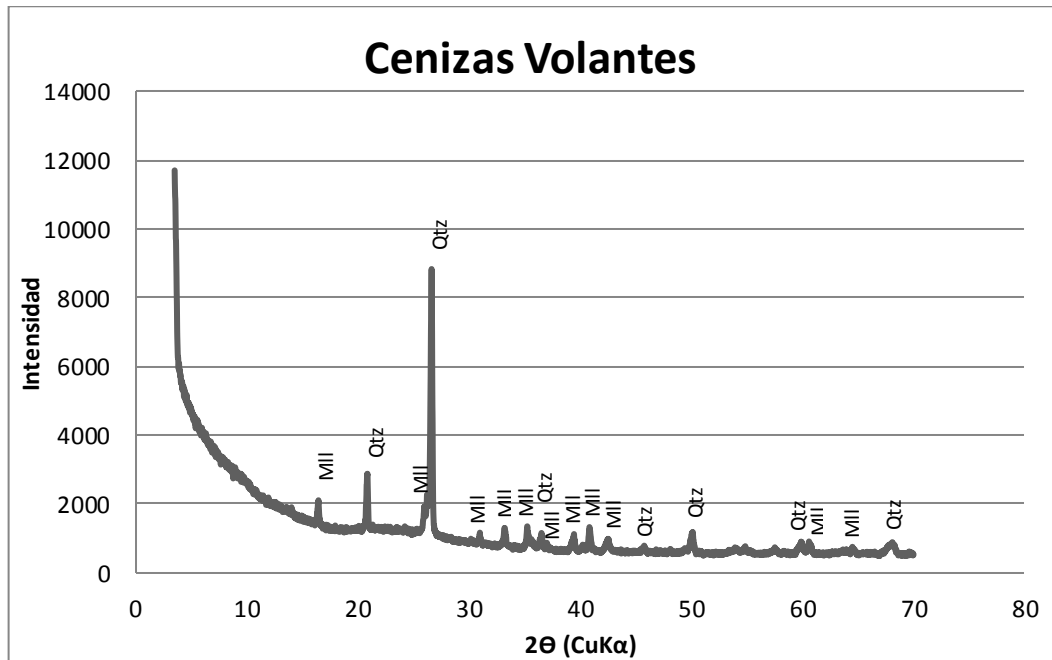


Figura 16. Difractograma de la ceniza volante

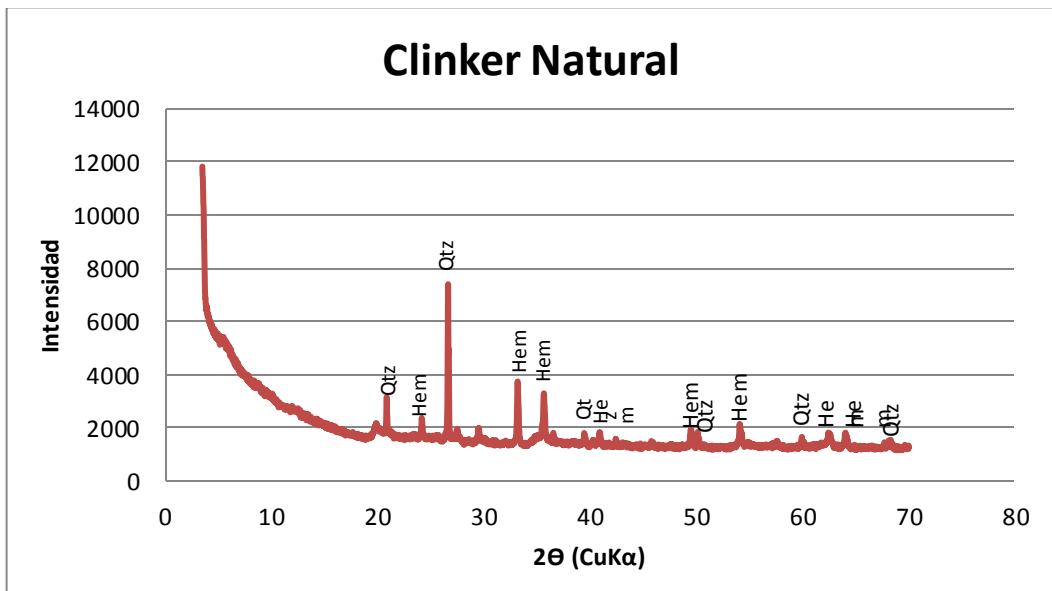


Figura 17. Difractograma de Clinker Natural

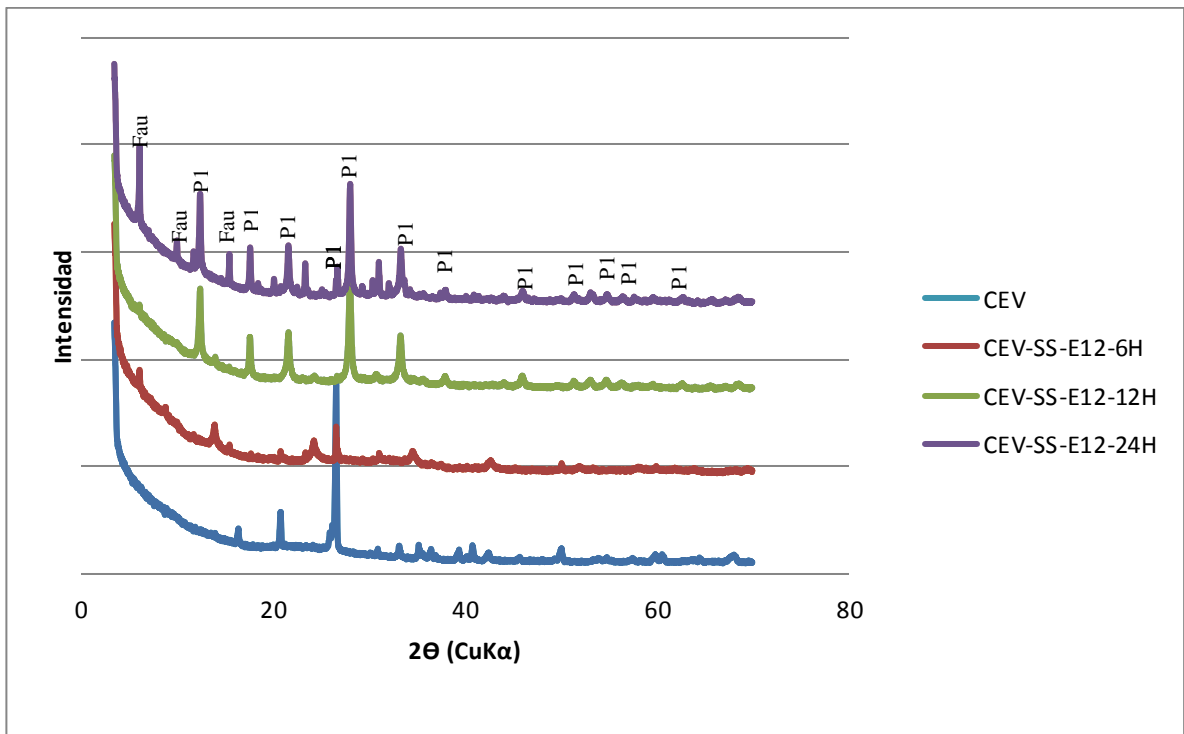


Figura 18. Difractograma de CEV, CEV-SS-E12-(6-12-24)H.

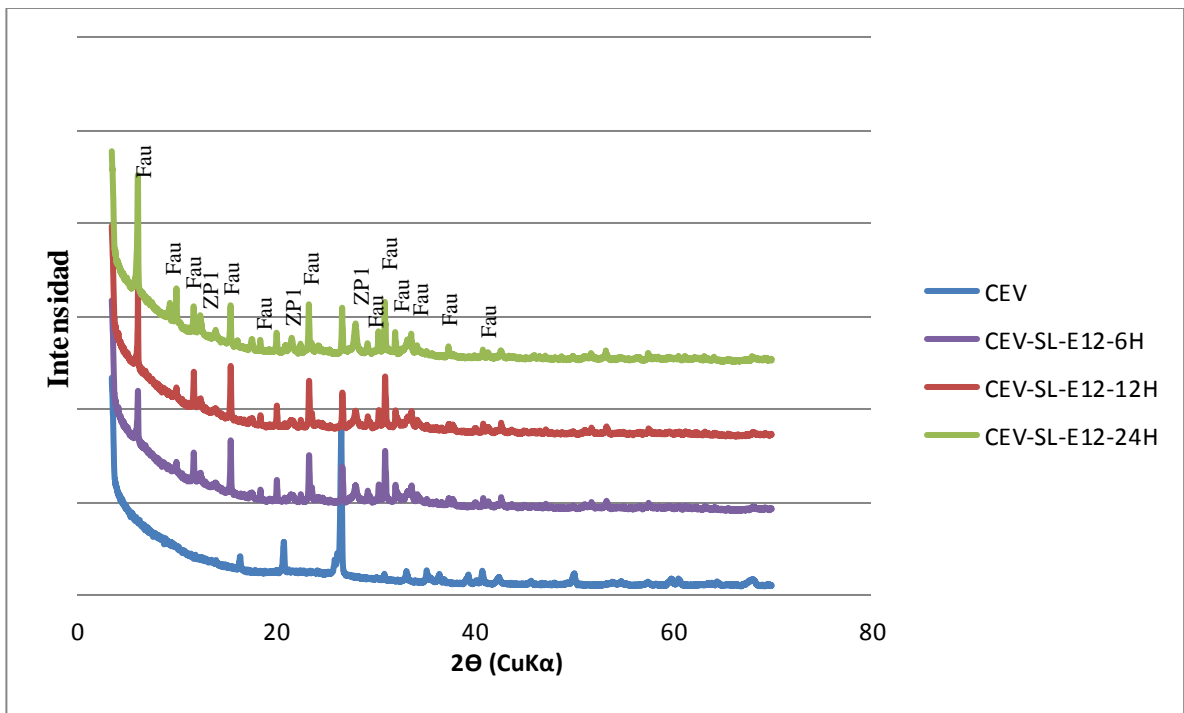


Figura 19. Difractograma de CEV, CEV-SL-E12-(6-12-24)H.

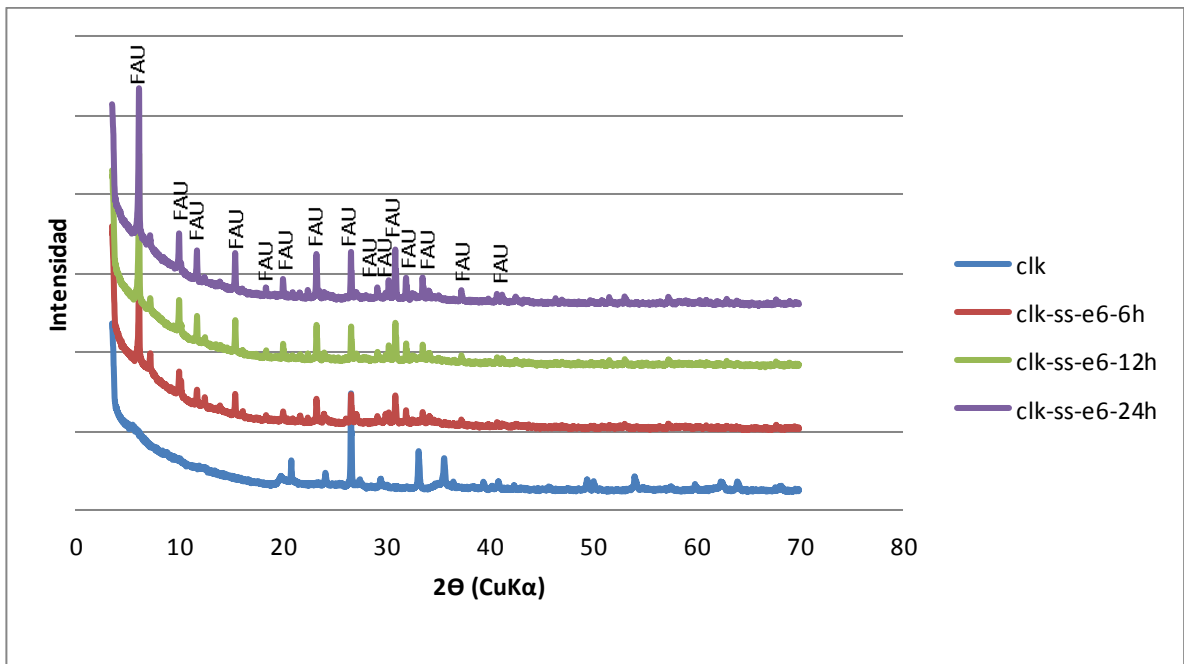


Figura 20. Difractograma de CLK, CLK-SS-E-(6-12-24)H.

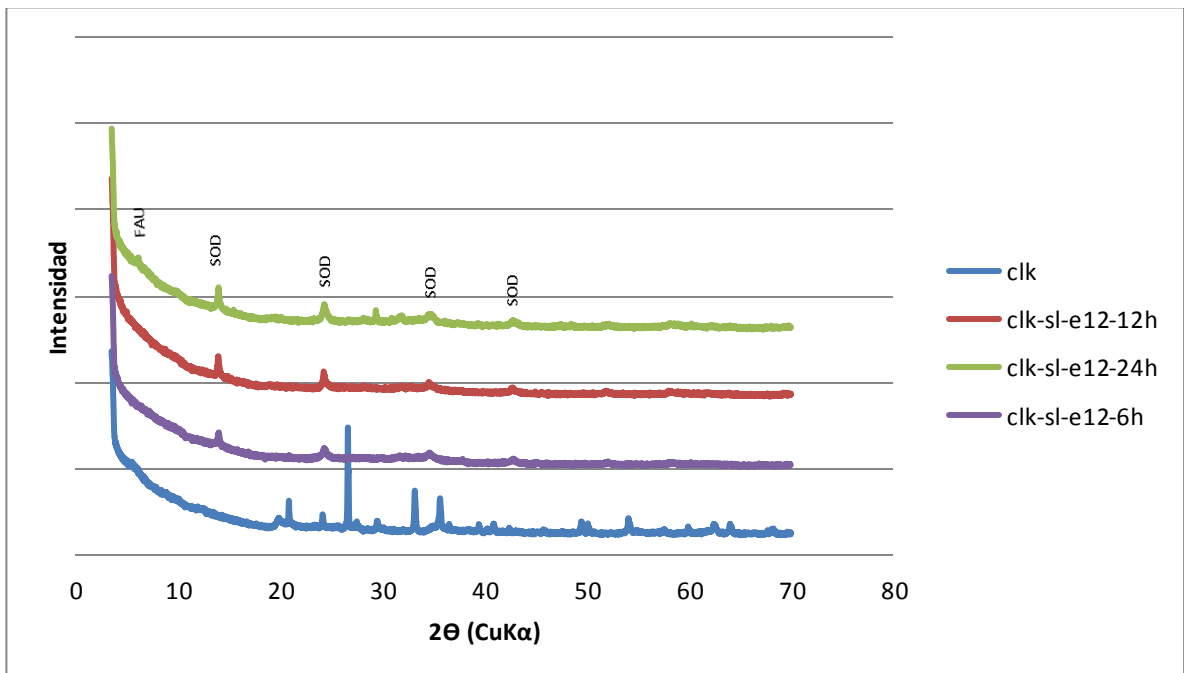


Figura 21. Difractograma de CLK, CLK-SL-E12-(6-12-24)H.

2.5.4 Análisis por Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier.

Los análisis de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier se ha empleado para la caracterización de los distintas bandas características que presentan tanto las zeolita como las Cenizas volantes (CEV) Y Clinker Natural (CLK). Ya que nos ayudan a corroborar los resultados obtenidos a partir de Difracción de Rayos X. Como se puede observar en la Figura 22, las principales bandas de absorción que presenta las ceniza volante y Clinker Natural son atribuidas a la vibración del grupo SiO_4^{4-} que se presenta como una banda ancha entre $900\text{-}1.250\text{ cm}^{-1}$ centrada en 1.061 cm^{-1} para CEV y centrada en 1001 cm^{-1} para CLK y a la vibración de los grupos AlO_2^- que presenta bandas centradas en 447 cm^{-1} y 557 cm^{-1} para CEV, para CLK se encuentran en 449 cm^{-1} y 701 cm^{-1} , mientras que las bandas en la región $300\text{-}420\text{ cm}^{-1}$ están relacionadas a la apertura de poros (Breck, 1974). Después de la reacción hidrotermal en condiciones alcalinas respecto al tiempo y al tipo de envejecimiento (estático y ultrasonido) se presentaron los cambios que son descritos a continuación.

Tanto para las zeolitas obtenidas a partir de CEV por fusión sólido-sólido y fusión sólido-líquido con envejecimiento estático figuras 23a y 23b en la zona comprendida entre $800\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ se observó cambios de las muestras sintetizadas; que corresponden a las bandas de vibración de las unidades estructurales secundarias de las zeolitas (hay un cambio en la intensidad y el ancho de la banda de 447 cm^{-1} , aumento en la banda 557 cm^{-1} y aparecen dos nuevas bandas a 750 cm^{-1} y 619 cm^{-1} . En las muestras sintetizadas, la banda ancha centrada a 1.061 cm^{-1} se desplaza a 960 cm^{-1} con una mayor intensidad y con la presencia de un hombro a 1.100 cm^{-1} .

Para las zeolitas obtenidas a partir de CLK por fusión sólido-sólido y fusión sólido-líquido con envejecimiento estático figura 24a y 24b en la zona comprendida entre $800\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ se observó cambios de las muestras sintetizadas; que corresponden a las bandas de vibración de las unidades estructurales secundarias de las zeolitas (hay un cambio en la intensidad y el ancho de la banda de 447 cm^{-1} , aumento en la banda 557 cm^{-1} y aparecen dos nuevas bandas a 744 cm^{-1} y 667 cm^{-1} . En las muestras sintetizadas, la banda ancha centrada a 1.001 cm^{-1} se desplaza a 960 cm^{-1} con una mayor intensidad y con la presencia de un hombro a 1.100 cm^{-1} .

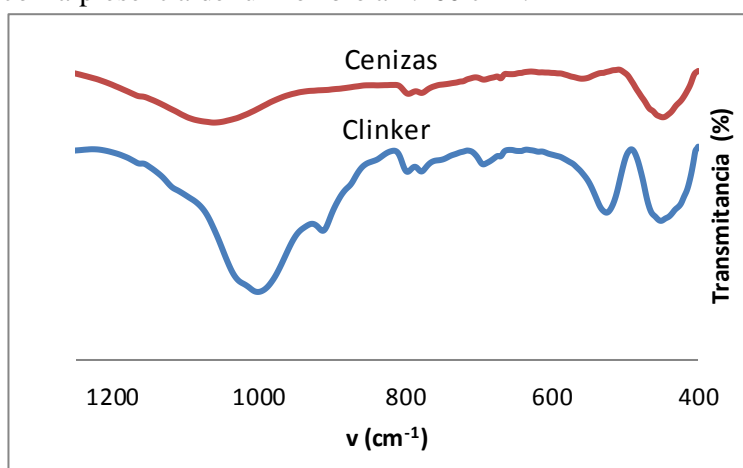


Figura 22. Espectro infrarrojo para cenizas volantes y espectro infrarrojo de Clinker Natural

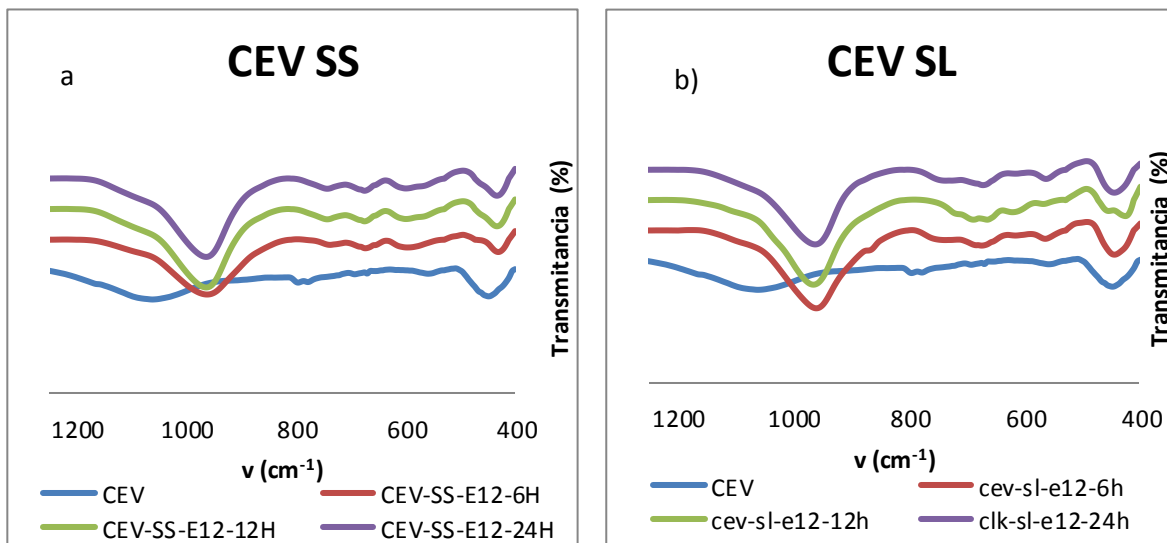


Figura 23. a) Espectros infrarrojo de CEV-SS-12-E(6-12-24)H y b) Espectros infrarrojo de CEV-SL-E12-(6-12-24)H.

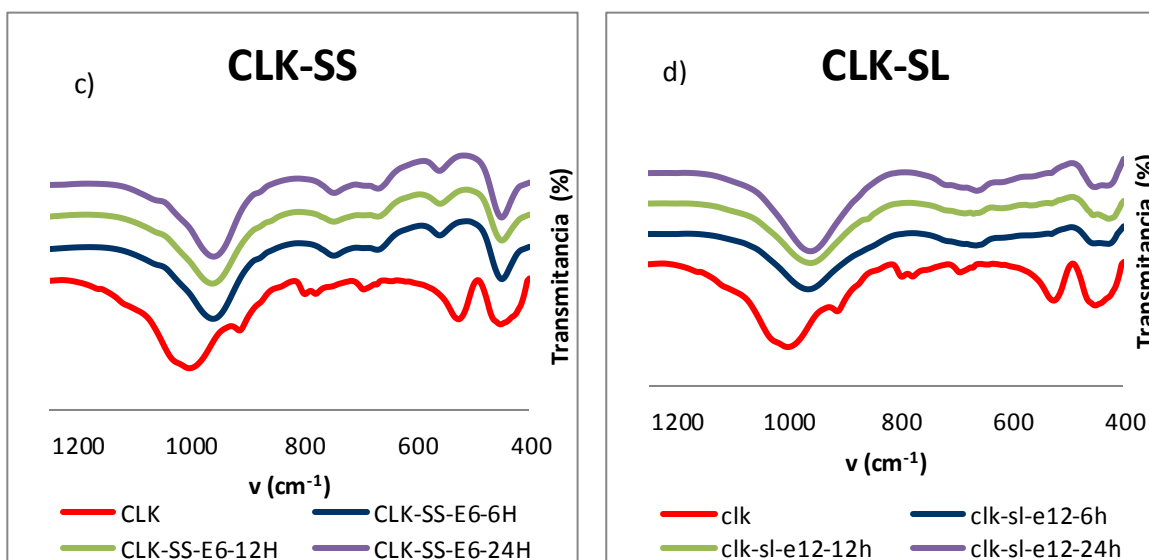


Figura 24. c) Espectros infrarrojo de CLK-SS-E6-(6-12-24)H y d) Espectros infrarrojo de CLK-SL-E12-(6-12-24)H.

2.5.5. Análisis por Espectroscopia de Absorción Atómica

Se realizó una cuantificación del contenido de Cromo a partir de una muestra proveniente de la empresa de Niquelados y Cromados que se encuentra ubicada en el área metropolitana de Bucaramanga. La muestra presenta un color amarillo verdoso, ningún olor específico y no contiene ningún sólido suspendido.

Para el análisis de absorción se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica marca Agilent Technologies 200 Series AA de la Universidad Industrial de Santander.

Los parámetros utilizados en el equipo para el análisis tanto de las muestras como los patrones se muestran en la tabla 3. Las mediciones se realizaron de acuerdo con las condiciones estándar que recomienda el manual del espectrofotómetro de absorción atómica. Con la información suministrada a través de este manual se prepararon soluciones patrón para realizar la curva de calibración, con el objetivo de determinar la concentración de Cr en la muestra.

Tabla 3. Parámetros de Absorción Atómica para el Cr

Parámetros	Datos
Longitud de onda	357.8 nm
Rango lineal	5 µg/ml
Mezcla de gases	Óxido nitroso- acetileno
Lámpara de Cátodo hueco	Cr

3. PROCEDIMIENTO EN LA PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES PATRÓN DEL CROMO (Cr).

3.1. Curva de calibración de los patrones de cromo

Se realizaron patrones para la construcción de una curva de calibración para cromo y así determinar la concentración en muestra problema. Se partió de una concentración estándar suministrada por Merck de 1000 ppm ($\mu\text{g/ml}$) de Cr^{+3} teniendo en cuenta factor de dilución para llevar a las concentraciones requeridas.

Se tomó inicialmente una alícuota de 10 ml de las soluciones estándar, se adicionó en un balón aforado y se llenó a 100 ml con agua tipo 1, obteniéndose la concentración final por medio de la ecuación.

$$C1 \times V1 = C2 \times V2 \quad \text{ecuación 1}$$

Donde $c1$ (concentración inicial), $c2$ (concentración final), $v1$ (volumen inicial) y $v2$ (volumen final).

$$1000 \text{ ppm} \times 10 \text{ ml} = C2 \times 100 \text{ ml}$$

$$C2 = 100 \text{ ppm}$$

Luego de preparar esta solución de 100 ppm de Cr^{+3} , se tomaron alícuotas para la preparación de los patrones a usar en las curvas de calibración. Se tomaron alícuotas como se muestra en la tabla 4

Tabla 4. Concentraciones de los patrones preparados para cromo, volúmenes tomados de la solución de 100 ppm.

Concentración [ppm]	Volumen de alícuota tomado [mL]
0,5	0,05
1	0,1
2	0,2
2,5	0,25
3	0,3
4	0,4
5	0,5

A los volúmenes mostrados, para los dos metales, se les adicionó 0,5 ml de ácido nítrico concentrado (HNO_3) y se aforó a 100 ml con agua destilada. La concentración de cada una de las soluciones de Cr^{+3} , se determinó por la ecuación 1.

Estas muestras fueron llevadas al espectrómetro de absorción atómica para obtener la curva de calibración, ajustando primero la línea base y pasando el blanco de calibración (agua). Se

obtuvieron las absorbancias correspondientes para cada solución patrón registrándolas en la tabla 5, con el fin de encontrar la concentración de las muestras problema las gráficas se muestran en las figuras 25.

Tabla 5. Datos de absorbancia y concentración del patrón de Cr

Concentración (mg/L)	Absorbancia
0.0	0.0000
0.5	0.0491
1.0	0.0969
2.0	0.1718
2.5	0.2038
3.0	0.2400
4.0	0.3178
5.0	0.4011

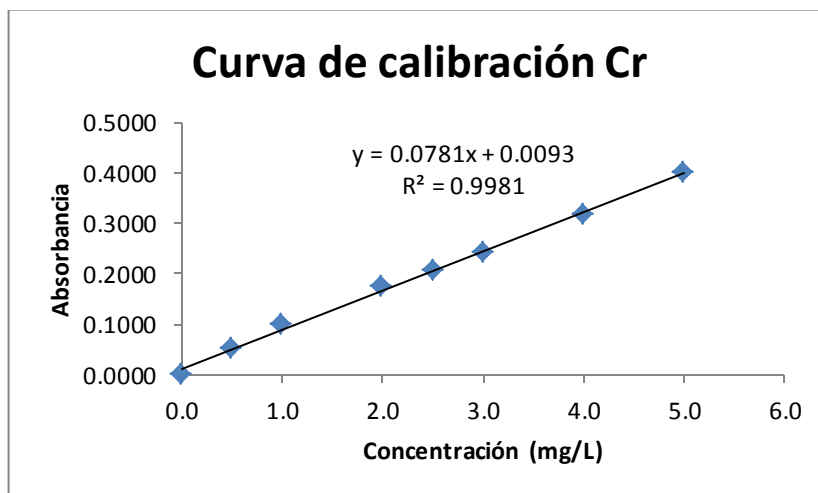


Figura 25. Curva de calibración de cromo

3.2. Concentración de la muestra problema

Para encontrar la concentración de las muestras problema de Cr suministradas por la empresa de niquelados y cromados, se tomó una alícuota de 25 ml de la muestra problema, se le hizo un proceso de digestión adicionando 5 ml de HNO_3 y calentando. La muestra resultante se aforó a 100 mL y se le hicieron dos diluciones, en proporciones 1:10 y 1:4 para mejorar las condiciones de adsorción.

Teniendo en cuenta la ecuación proveída en la curva de calibración y los factores de dilución empleados, se someten las muestras de cromo y níquel al equipo de absorción atómica dando como resultado concentraciones de muestra de 534.32 ppm para Cromo.

3.3. Procedimiento para determinar la capacidad de retención de la Faujasita y Zeolita P1 en las muestras de cromo

Para la remoción de Cromo se utilizaron las zeolitas tipo Faujasita obtenida a partir del proceso con código CLK-SS-E6-24H y la Zeolita P1 obtenida a partir del proceso con código CEV-SS-E12-12H. Se tomaron 0,25 g de cada una de las zeolitas con 25 mL de las muestras de Cr en vasos de precipitados de 100 mL. Se llevó a agitación magnética en el agitador VELP SCIENTIFICA durante 5, 10, 15, 30, 45, 60 ,90 ,120 ,360 ,720 y 1440 minutos. Posteriormente, la mezcla de Cr y zeolita fue filtrada por medio de la técnica de filtración por gravedad y depositada en un frasco de ámbar de 180 g, para determinar la capacidad de retención de la zeolita en la muestra tanto para Cr como para Ni se llevó a cabo gracias a la técnica de absorción atómica en un espectrómetro de absorción atómica marca Agilent Technologies 200 Series AA.

Para encontrar la cantidad que removió las zeolitas en las muestras de Cromo, se procedió a hallar la absorbancia de cada solución realizando algunas diluciones para caer en la curva de calibración.

A partir de las metodologías se obtuvo un material zeolítico Faujasita y Zeolita P1. La aplicación industrial de esta zeolita depende principalmente de su CEC y su tamaño de poro. La faujasita tiene elevada CEC por lo que tiene gran aplicabilidad en el tratamiento de aguas residuales, especialmente en la extracción de metales pesados y se quería conocer la capacidad de remoción de la zeolita P1

3.4. Remoción de los iones Cromo.

En las tablas 7 y 8 muestra la concentración de Cr en función del tiempo de contacto para las cantidades de absorbentes evaluadas, según el comportamiento, Indican que el absorbente Faujasita y Zeolita P1 produce una disminución de la concentración de la muestra de Cromo durante los primeros cinco minutos de tiempo de contacto, alcanzaron concentraciones residuales muy bajas. Sin embargo, a medida que transcurre el tiempo encontramos que la zeolita tipo faujasita remueve 34.84 mg/g (mg de iones cromo sobre g de zeolita) la mayor cantidad de cromo en un tiempo de 30 min de reacción de este valor en adelante empieza aumentar la concentración de cromo nuevamente en la solución lo que indica que la faujasita está eliminando de su estructura los iones de cromo. Para la zeolita P también tiene la capacidad de remover iones Cromo de la solución aunque con un mayor tiempo de contacto ya que alcanza su mayor retención a los 360 minutos de reacción con un valor de 27.12 mg/g , se debe tener en cuenta que se utilizó la misma cantidad de absorbente 0.25g .

A continuación se presenta las tablas 7 y 8 de la concentración en función del tiempo para los iones de Cromo

Tabla 7. Datos de Concentración de Cr CEV
Zeolita P

tiempo(min)	mg/g	% removido
5	16.7449266	30.93
10	19.3429734	36.04
15	19.0792903	35.17
30	19.7374388	37.95
45	22.1404944	40.90
60	22.5796008	42.79
90	24.8116564	46.25
120	26.1942762	48.02
360	27.1222987	49.72
720	3.72996705	7.07
1440	1.21337828	2.32

Tabla 8. Datos de Concentración de Cr CLK
Faujasita

tiempo(min)	mg/g	% removido
5	20.265803	37.04
10	22.6217303	43.30
15	29.1400764	56.43
30	34.8448477	65.99
45	32.4436574	61.05
60	20.4089449	38.31
90	21.7557726	41.02
120	21.7490867	40.83
360	20.4977281	38.65
720	14.6570171	27.60
1440	8.4891216	16.00

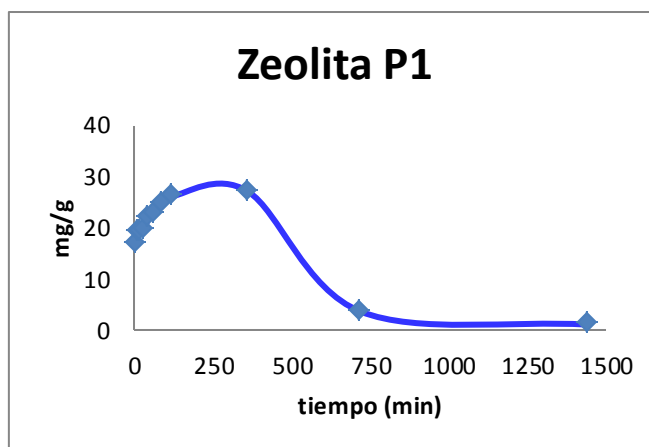


Figura 26. Datos de Concentración de los mg de Cr removidos por cada g de la Zeolita P

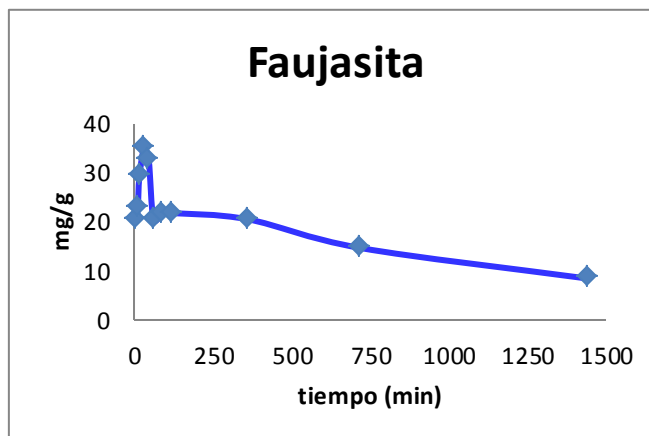


Figura 27. Datos de Concentración de los mg de Cr removidos por cada g de la Zeolita Faujasita

4. CONCLUSIONES

Dos métodos de fusión (sólido-sólido y sólido-líquido) y dos métodos de envejecimiento (estático y ultrasonido) fueron usados para sintetizar zeolitas a partir de dos materiales distintos que se consideran residuos de la industria del carbón colombiana. En general, las fases cristalinas más abundantes fueron obtenidas en el método de fusión sólido-sólido.

El envejecimiento en ultrasonido fue, en términos generales, contraproducente debido a que la perturbación generada impedía la formación de fases cristalinas definidas.

La activación alcalina de cenizas volantes con NaOH, ambas en estado sólido, durante 12 horas de envejecimiento estático y 12 horas de tratamiento hidrotérmico produjo una fase primaria de zeolita P1 y muy pocas fases cristalinas secundarias.

La síntesis también presentó buenos resultados para la activación alcalina en estado sólido-sólido para el clínker, obteniendo como fase primaria Faujasita con un tiempo de envejecimiento de 12 horas en condiciones estáticas y 24 horas de tratamiento hidrotérmico.

La síntesis de también presento buenos resultados para la activación alcalina en estado sólido-líquido para la CLK obteniendo como fase primaria Sodalita con un tiempo de envejecimiento de 12 horas estático y 24 horas hidrotérmico.

A partir de la zeolita P1 obtenida mediante el proceso con código CEV-SS-E12-12H se efectuaron análisis de remoción de cromo en aguas contaminadas con este metal, provenientes de una industria bumanguesa de niquelados y cromados. 0,25 g de absorbente (zeolita) y un volumen de 25 mL de agua contaminada fueron sometidos a un tiempo de contacto de 6 horas mostrando una eficiencia en el proceso de remoción de los iones Cr de 27.12 mg de metal por cada gramo de zeolita, lo que equivale a un 49,72% menos del metal que había originalmente.

Utilizando Faujasita obtenida bajo el proceso con código CLK-SS-E6-24H y las mismas cantidades usadas en todos los procesos de remoción en este estudio; con un tiempo de contacto de 45 minutos, se presenta una remoción de los iones Cr, de 34.84 mg/g (65,99%).

El material zeolítico tipo Faujasita; obtenido a partir de CLK-SS-E6-24H es mejor removedor de Cromo en un tiempo de 0 a 24 horas que la zeolita P1 obtenida a partir de CEV-SS-E12-12H dado que removió más metal en menos tiempo.

CITAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] INSTITUTO MUNICIPAL DE EMPLEO Y FOMENTO EMPRESARIAL DE BUCARAMANGA, IMEBU. “INDUSTRIA DEL CALZADO SU Y VISUALIZACION INTERNACIONAL”. (2010). Pág. 8. Disponible en: http://www.imebu.gov.co/hemeroteca/industria_calzado.pdf . (Revisado el 03/12/2012).
- [2] BASELT, R. “Disposition of Toxic Drugs and Chemicals in Man”. 8^{va} ed. Foster City: Biomedical Publications. (2008). Págs. 305–307.
- [3] BRUHN C., VILLABLANCA L., CAMPOS V., BASUALTO S. AND TAPIA J. “Determination of Cr(III) and Cr(VI) in water by flow injection on-line preconcentration flame atomic absorption spectrometry”, Bol. Soc. Chil. Quím, 42. (1997). Págs. 083-099.
- [4] ORTEGA J. et al. “El pediatra y la incineración de residuos sólidos. Conceptos básicos y efectos adversos en la salud humana”. Rev. Esp. Pediatr; 57(6). (2001). Págs. 473-490.
- [5] RÍOS, C.; “Synthesis of zeolites from geological materials and industrial wastes for potential application in environmental problems”. University of Wolverhampton. (2008).
- [6] RÍOS,C. OVIEDO, J. HENAO, A. MACÍAS, M. ; “A NaY zeolite synthesized from Colombian industrial coal by-products: Potential catalytic applications” Catalysis Today 190, Issue 1, (2012), Págs. 61–67.
- [7] ALINNOR, I.J.” Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by fly ash”, Fuel 86, (2007). Págs. 853-857.
- [8] ALVAREZ-AYUSO, E., GARCIA-SANCHEZ, A. y QUEROL, X.” Purification of metal electroplating waste waters using zeolites”, Journal of Water Research 37, (2003). Págs. 4855-4862.

- [9] BARRER, R.M. (1978). “*Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*”, Academic Press, London, 497pp.
- [10] BERGK, K.H., PORSCH, M. y DREWS, J.” *Conversion of solid primary and recycled raw materials to zeolite-containing products. Part VI: Continuous Manufacture of zeolite A containing products*”, Chemische Technik 39, (1987). Págs. 308-310.
- [11] BERKGAUT, V. y SINGER, A. (1996). “*High capacity cation exchanger by hydrothermal zeolitization of fly ash*”, Applied Clay Sciences 10, Págs. 369-378.
- [12] BRECK, D.W. “*Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*”, Primera Ed., John Wiley, New York, (1974). 313pp.
- [13] CHANG, H.L., SHIH, W.H. “*A general method for the conversion of fly ash into zeolites as ion exchangers for cesium*”, Industrial and Engineering Chemistry Research 37, (1998). Págs. 71-78
- [14] CHO, H., OH, D. y KIM, K.” *A study on removal characteristics of heavy metals from aqueous solution by fly ash*”, Journal of Hazardous Materials 127, (2005). Págs. 187-195.
- [15] COVARRUBIAS, C., GARCIA, R., ARRIAGADA, R., YANEZ, J., y GARLAND, T. (2006). “*Cr(III) exchange on zeolites obtained from kaolin and natural mordenite*”, Microporous and Mesoporous Materials 88, Págs. 220-231.
- [16] SANFELIU T.; BOIX A.; JORDÀ M. “ *Contaminación y Medio Ambiente*” Santiago(Chile), Castellón(España) 1998-2002. Pág. 268.
- [17] CATALFAMO, P., CORIGLIANO, F., PATRIZIA, P. Y DI PASCUALE, S. *Study of the pre-crystallization stage of hydrothermally treated amorphous aluminosilicates through the composition of the aqueous phase*, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 89, 171-175. (1993).

- [18] MOLINA, A. Y POOLE, C. *A comparative study using two methods to produce zeolites from fly ash*, Minerals Engineering 17, 167-173. (2004).
- [19] PARK, M., CHOI, C.L., LIM, W.T., KIM, M.C., CHOI, J. Y HEO, N.H. *Molten-salt method for the synthesis of zeolitic materials: I. Zeolite formation in alkaline molten-salt system*, Microporous and Mesoporous Materials 37, 81-89. (2000a).
- [20] PARK, M., CHOI, C.L., LIM, W.T., KIM, M.C., CHOI, J. Y HEO, N.H. *Molten-salt method for the synthesis of zeolitic materials: II. Characterization of zeolitic materials*, Microporous and Mesoporous Materials 37, 91-98. (2000).
- [21] QUEROL, X., PLANA, F., ALASTUEY, A., LOPEZ-SOLER, A., ANDRES, J.M., JUAN, R., FERRER, P., RUIZ, C.R. *A fast method of recycling fly ash: Microwave assisted zeolite synthesis*, Environmental Sciences and Technology 31, 2527-2532. (1997b).
- [22] COLIN, C.; COUX P. *“The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism”* Microporous and mesoporous materials 82, 1–78. (2005)

BIBLIOGRAFIA

ALINNOR, ” *Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by fly ash*”, Fuel 86, (2007). Págs. 853-857.

ALVAREZ-AYUSO.” *Purification of metal electroplating waste waters using zeolites*”, Journal of Water Research 37, (2003). Págs. 4855-4862.

BARRER,. “*Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*”, Academic Press, London, 497pp.

BASELT, “*Disposition of Toxic Drugs and Chemicals in Man*”. 8^{va} ed. Foster City: Biomedical Publications. (2008). Págs. 305–307.

BERGK, et al ” *Conversion of solid primary and recycled raw materials to zeolite-containing products. Part VI: Continuous Manufacture of zeolite A containing products*”, Chemische Technik 39, (1987). Págs. 308-310.

BERKGAUT, et al. “*High capacity cation exchanger by hydrothermal zeolitization of fly ash*”, Applied Clay Sciences 10, . (1996) , Págs. 369-378.

BRECK,. “*Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*”, Primera Ed., John Wiley, New York, (1974). 313pp.

BRUHN et al , “*Determination of Cr(III) and Cr(VI) in water by flow injection on-line preconcentration flame atomic absorption spectrometry*”, Bol. Soc. Chil. Quím, 42. (1997). Págs. 083-099.

CATALFAMO, et al. *Study of the pre-crystallization stage of hydrothermally treated amorphous aluminosilicates through the composition of the aqueous phase*, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 89, 171-175. (1993).

CHANG, et al. "A general method for the conversion of fly ash into zeolites as ion exchangers for cesium", Industrial and Engineering Chemistry Research 37, (1998). Págs. 71-78

CHO, et al. "A study on removal characteristics of heavy metals from aqueous solution by fly ash", Journal of Hazardous Materials 127, (2005). Págs. 187-195.

COVARRUBIAS, C., et al "Cr(III) exchange on zeolites obtained from kaolin and natural mordenite", Microporous and Mesoporous Materials 88, Págs. 220-231.

COLIN, "The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism" Microporous and mesoporous materials 82, (2005) ,Págs 1-78.

INSTITUTO MUNICIPAL DE EMPLEO Y FOMENTO EMPRESARIAL DE BUCARAMANGA, IMEBU. "INDUSTRIA DEL CALZADO SU Y VISUALIZACION INTERNACIONAL". (2010). Pág. 8. Disponible en: http://www.imebu.gov.co/hemeroteca/industria_calzado.pdf . (Revisado el 03/12/2012).

MOLINA, et al. A comparative study using two methods to produce zeolites from fly ash, Minerals Engineering 17, 167-173. (2004).

ORTEGA et al. "El pediatra y la incineración de residuos sólidos. Conceptos básicos y efectos adversos en la salud humana". Rev. Esp. Pediatr; 57(6). (2001). Págs. 473-490.

PARK, et al. Molten-salt method for the synthesis of zeolitic materials: II. Characterization of zeolitic materials, Microporous and Mesoporous Materials 37, (2000), Págs 91-98.

QUEROL, X, et al. A fast method of recycling fly ash: Microwave assisted zeolite synthesis. En: Environmental Sciences and Technology. N° 31, 1997. pp 2527-2532

QUEROL, et al, *A fast method of recycling fly ash: Microwave assisted zeolite synthesis*, Environmental Sciences and Technology 31, (1997b), Págs 2527-2532.

RÍOS CARLOS. OVIEDO et al; “*A NaY zeolite synthesized from Colombian industrial coal by-products: Potential catalytic applications*” Catalysis Today 190, Issue 1, (2012), Págs. 61–67.

RÍOS CARLOS.; “*Synthesis of zeolites from geological materials and industrial wastes for potential application in environmental problems*”. University of Wolverhampton. (2008).

SANFELIU et al. “ *Contaminación y Medio Ambiente*” Santiago(Chile), Castellón(España) 1998-2002. Pág. 268.