

**SÍNTESIS Y APLICACIONES  
TECNOLÓGICAS DE MATERIALES  
ZEOLÍTICOS OBTENIDOS A  
PARTIR DE CENIZAS  
INDUSTRIALES**

---

JORGE DANIEL MONZÓN



Tesis presentada para aspirar al grado de  
DOCTOR EN INGENIERÍA  
MENCIÓN EN MATERIALES  
2018

Este trabajo de tesis fue llevado a cabo en el Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de los Materiales "CITEMA" y en el Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" bajo la dirección de la Dra. Elena I. Basaldella y la co-dirección de la Dra. Andrea M. Pereyra.

Se presenta a consideración de las autoridades de la Facultad de Regional La Plata de la Universidad Tecnológica Nacional para aspirar al grado académico de Doctor "Mención en Materiales".

## **AGRADECIMIENTOS**

A mi directora la Dra. Elena I. Basaldella por aceptar haberme dirigido en este periodo tan enriquecedor. Su aporte fue valioso y por transmitir todo el conocimiento científico para la realización de la tesis.

A mi co-directora la Dra. Andrea M. Pereyra por haberme dado la oportunidad de realizar el doctorado y haberme apoyado siempre. Por su paciencia y compartir todos sus conocimientos para materializar esta tesis. Por ayudarme en la redacción de la tesis e integrarme a un grupo humano excelente.

Al Dr. Maximiliano González y Dr. Juan Tara, por su colaboración para el desarrollo de las experiencias realizadas.

A mis compañeros de trabajo, Dra. Soledad Legnoverde, Dra. Valeria Palermo y el Ing. Lucas Mardones por su apoyo para poder concretar esta tesis.

Al Dr. Raúl Zerbino del LEMIT y a la Lic. Susana Conconi del CETMIC. Por su aporte científico a la tesis, el cual le estaré eternamente agradecido.

A la Dra. Nancy Quaranta por proveer de los materiales para la realización de los ensayos que son presentados en la tesis.

A la Lic. Mariela Theiller por los estudios de SEM-EDX.

A las autoridades del CITEMA, CINDECA y Facultad Regional La Plata.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, a la Universidad Tecnológica Nacional y a la Facultad Regional La Plata por el apoyo financiero.

A mis padres, Leonor y Esteban, a mis hermanos Carlos, Laura, Federico y a toda mi familia, gracias por haberme apoyado siempre.

## RESUMEN

En el presente trabajo de tesis se estudió la posibilidad de reutilizar cenizas volantes provenientes de centrales termoeléctricas como materia prima para la síntesis de zeolitas. Se profundizó así en el conocimiento de los métodos de síntesis de materiales zeolíticos tradicionales a partir de productos de desecho proveniente de la industria. Adicionalmente, se investigó la factibilidad de que los productos obtenidos sean de utilidad para el desarrollo de nuevas tecnologías que contribuyan a la remediación, conservación y protección del ambiente.

En primer lugar, se sintetizaron materiales zeolíticos a partir de cenizas volantes, siendo el método empleado como pretratamiento de la ceniza volante, la activación por molienda y/o por fusión alcalina opcionalmente con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$  o  $\text{NaCl}$ . Se realizó un estudio de la composición de la mezcla de activación, temperaturas de calcinación y tiempos de residencia en la mufla. Se observó que según el pretratamiento aplicado, las estructuras cristalinas insolubles originalmente presentes en las cenizas volantes pueden convertirse en productos intermedios aluminosilíceos amorfos u ordenados que, posteriormente, durante el proceso hidrotérmico, puede reorganizarse fácilmente en estructuras zeolíticas. Luego, se llevó a cabo la síntesis hidrotérmica para la obtención del material zeolítico, utilizando  $\text{NaAlO}_2$  en un medio acuoso alcalino con  $\text{NaOH}$ . Se estudiaron como variables las condiciones de ensayo tales como composición química de la mezcla inicial y tiempo de reacción. La fusión con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  permitió lograr un producto rico en zeolita NaA a tiempos cortos de síntesis, comparables a los obtenidos en las síntesis tradicionales.

Posteriormente, los materiales zeolíticos sintetizados se probaron como captadores de  $\text{Cd}^{+2}$  a través del método de intercambio catiónico. Como resultado de las experiencias realizadas se puede afirmar que el material zeolitizado obtenido a partir de cenizas volantes puede ser utilizado en procesos de captura de cationes  $\text{Cd}^{+2}$ , siendo entonces de gran utilidad para la eliminación de metales pesados de efluentes acuosos. Adicionalmente, se determinaron las curvas cinéticas para las reacciones de intercambio con cadmio empleando los productos sintetizados. El análisis de los datos

cinéticos indicó con buena aproximación que, en las condiciones experimentales utilizadas, la reacción de intercambio catiónico se produce a través de un mecanismo de pseudo segundo orden.

Por último, se elaboraron matrices de cemento portland conteniendo distintos porcentajes del material zeolítico en reemplazo del cemento. Estas matrices fueron diseñadas usando una relación en peso de agua/cemento y de cemento/agua constante. Se evaluaron los efectos de esta incorporación en las propiedades mecánicas de los morteros conjuntamente con la capacidad de inmovilización de los contaminantes en las correspondientes matrices cementíceas. Se observó que las matrices cementíceas que contienen no más de un 10% de material zeolítico presentan propiedades mecánicas similares a los morteros libres de este agregado. Adicionalmente, los ensayos de lixiviación de las matrices que contenían el sólido zeolitizado con el catión inmovilizado fueron inferiores a los límites permitidos por la legislación vigente en la Provincia de Buenos Aires. Como resultado se obtuvo que la incorporación de material zeolítico intercambiado con cadmio en matrices cementíceas puede ser considerado como una opción válida para la inmovilización de este catión. Esta metodología sería potencialmente útil para la retención efectiva de éste y otros metales contaminantes presentes en efluentes acuosos.

## CONTENIDO

	<b>Página</b>
<b>Capítulo I: “Introducción”.</b>	
1.1. Aspectos generales	2
1.2. Zeolitas y sus aplicaciones	3
1.3. Síntesis de zeolitas a partir de cenizas	5
1.4. Consideraciones sobre la síntesis de zeolita NaA a partir de cenizas volantes	6
1.5. Utilización de cenizas y zeolitas en la formulación de matrices cementicias	8
1.6. Remoción de metales pesados presentes en agua	9
1.7. Objetivos de la tesis	11
1.8. Referencias	15
<b>Capítulo II: “Marco teórico”</b>	
2.1 Estructuras de zeolitas	22
2.2. Definiciones químicas y estructuras de las zeolitas y tamices moleculares	23
2.2.1. Descripción de la zeolita NaA	24
2.2.2. Descripción de la zeolita NaX e NaY	26
2.3. Síntesis de la zeolita	28
2.4. Factores que influyen la reacción de cristalización de las zeolitas	29
2.5. Mecanismos propuestos para la cristalización	32
2.5.1. Nucleación	33
2.5.2. Crecimiento	34
2.5.3. Influencia de la alcalinidad	36
2.5.4. Temperatura de reacción	39
2.5.5. Influencia de los cationes	41
2.6. Técnicas de caracterización de materiales	43
2.6.1 Difracción de rayos X (XRD)	43
2.6.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	44
2.6.3. Energía de dispersión de rayos X (EDX)	45

2.6.4. Análisis por espectroscopía infrarroja (FT-IR)	45
2.6.5. Espectroscopía de absorción atómica (AA)	48
2.7. Cinética de sorción	49
2.7.1. Cinética de primer orden y segundo orden	49
2.8. Morteros	51
2.8.1. Estructura del hormigón: Mortero o pasta de cemento	51
2.8.2. Evolución de la fase pasta	54
2.8.3. Mortero endurecido	56
2.8.4. Contracción por secado	56
2.8.5. Resistencia mecánica de la pasta de cemento	57
2.8.6. Microestructura de la pasta de cemento	60
2.9. Referencias	68
<b>Capítulo III: “Métodos y equipamiento”</b>	
3.1. Obtención de zeolita NaA a partir de cenizas volantes	72
3.1.1. Pretratamientos aplicados a las cenizas volantes	72
3.1.2. Síntesis hidrotérmica	74
3.2. Remoción de cationes pesados utilizando los sólidos sintetizados	81
3.2.1. Ensayos de intercambio catiónico	81
3.3. Técnicas de caracterización	83
3.3.1. Análisis cristalográfico por difracción de rayos X	83
3.3.2. Análisis morfológico por microscopía de barrido electrónico (SEM)	89
3.3.3. Aplicación de ultrasonido	89
3.3.4. Espectroscopía de absorción atómica (AA)	89
3.3.5. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	92
3.3.6. Determinación de área superficial por humedad controlada	93
3.4. Inmovilización de cationes contaminantes en morteros a base de cemento Portland	93
3.4.1. Diseños de los morteros y las pastas de cemento	93
3.4.2. Evaluación de las propiedades mecánicas	102
3.4.2.1. Resistencia a la flexión	102
3.4.2.2. Resistencia a la compresión	102

3.4.2.3. Contracción por secado	103
3.4.3. Ensayo de lixiviación	104
3.5. Referencias	105

**Capítulo IV: “Estudio de diferentes pretratamientos y variables de síntesis conducentes a la obtención de zeolita NaA a partir de cenizas volantes”**

4.1 Caracterización de la ceniza volante	107
4.1.1. Determinación de las fases cristalinas	109
4.1.2. Morfología y tamaño de partículas de la ceniza volante	109
4.2. Pretratamientos	112
4.2.1. Influencia del tiempo de molienda	112
4.2.2. Influencia de la temperatura y tiempo de calcinación	119
4.2.3. Pretratamiento por fusión alcalina: mezclas de ceniza/carbonato de sodio al 50% en peso, calcinadas a 800°C	121
4.2.3.1 Tiempo de calcinación	123
4.2.3.2. Temperatura de calcinación	127
4.2.4. Influencia del tipo de fundente	129
4.2.5. Influencia de la cantidad de fundente	131
4.2.6. Pretratamiento de fusión alcalina combinado con molienda	134
4.2.7 Primeros ordenamientos luego de la fusión alcalina	134
4.3. Síntesis hidrotérmica	140
4.3.1. Síntesis hidrotérmica de las muestras pertenecientes a la serie 1	146
4.3.1.1. Composición del batch de síntesis	158
4.3.1.2. Evolución morfológica de las fases cristalinas durante la síntesis hidrotermal	160
4.3.1.3. Estudio de la formación de zeolita NaA a través de espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	163
4.3.2. Síntesis hidrotérmica de la serie 2. Optimización de las mezclas.	166
4.3.3. Síntesis hidrotérmica de la serie 3 con aplicación de pretratamiento de molienda	170
4.3.4. Síntesis hidrotérmica de la serie 4. Evaluación de la influencia del tipo de fundente	179

4.3.5. Síntesis hidrotérmica de la reacción seleccionada para evaluar potenciales aplicaciones	180
4.4. Referencias	188

## **Capítulo V: “Inmovilización de contaminantes en morteros”**

5.1. Caracterización de los materiales empleados	191
5.2. Preparación de morteros de cemento. Propiedades de los morteros frescos, contracción por secado y ensayos mecánicos	194
5.2.1. Propiedades de mortero fresco	195
5.2.2. Resistencia a la flexión y compresión	197
5.2.3. Contracción por secado	200
5.3. Microestructura	201
5.4. Inmovilización de cadmio en matrices cementicias	206
5.4.1. Procedimiento de intercambio catiónico	207
5.4.2. Elaboración de las pastas de cemento	208
5.5. Resultados de los test de lixiviación	210
5.6. Referencias	213

## **Capítulo VI: “Estudios cinéticos del proceso de intercambio catiónico con $Cd^{+2}$ ”**

6.1. Proceso de intercambio catiónico con $Cd^{+2}$ . Estudios cinéticos.	215
6.2. Determinación de la capacidad de intercambio de la ceniza volante zeolitizada con respecto al $Cd^{+2}$ .	215
6.3. Estudio del comportamiento cinético para distintas concentraciones de $Cd^{+2}$ .	219
6.4. Referencias	224

## **Capítulo VII: “Conclusiones”**

<b>Anexo</b>	232
--------------	-----



# CAPÍTULO I

# INTRODUCCIÓN

## 1.1 Aspectos Generales

El rápido desarrollo industrial y económico que ocurre a nivel global depende fuertemente del uso de suministros de energía basados en combustibles fósiles. En este contexto, el carbón como fuente prioritaria de producción de energía se posiciona en el 30% del consumo mundial y es la fuente energética que ha tenido el mayor crecimiento en cuanto a su utilización desde el año 2003. Se estima que en los próximos años aproximadamente el 46% de la explotación de carbón será usada en centrales termoeléctricas. En consecuencia, la generación de residuos sólidos aumentará considerablemente, ya que la combustión de 1 Tn de carbón, dependiendo de la calidad del mismo, genera un promedio de 80-250 kg de residuos, de los cuales alrededor del 70% son cenizas volantes [1].

En la actualidad, más de 600 millones de toneladas de cenizas son producidas anualmente en el mundo entero [2, 3] resultando ser un problema su disposición final como residuo [4]. Se estima que más de la mitad de la cantidad de cenizas generadas se dispone en costosos landfills o vertederos de basura. El resto se utiliza en la construcción de bases de caminos, en la mejora de tierras y en el tratamiento de lodos de aguas residuales [5, 6]. También, otra forma de utilización con resultados muy satisfactorios es en la producción de hormigón. Debido a sus propiedades puzolánicas y cementicias, su incorporación en las pastas de morteros como reemplazo de una parte de cemento conduce a una mejora de las propiedades mecánicas del producto. Sin embargo, no cabe duda que se debe seguir trabajando en el desarrollo de nuevas tecnologías de reciclaje para que finalmente la totalidad de las cenizas generadas por la combustión del carbón puedan ser reutilizadas y/o recicladas. Debe tenerse en cuenta, que en un futuro próximo las posibilidades actuales para la disposición final de este residuo de combustión podrían verse limitadas debido al surgimiento de reglamentaciones mucho más severas relacionadas con la preservación del medioambiente.

La ceniza volante es un conglomerado de esferas huecas con un diámetro de 1 a 100  $\mu\text{m}$ . Las propiedades y la composición química de las cenizas dependen principalmente de la naturaleza del carbón [7]. Están constituidas por silicio y aluminio como principales elementos, y desde el punto de vista cristalográfico se componen por una fase amorfa y fases cristalinas atribuidas al cuarzo, mullita, hematita y magnetita.

Así, en función de la relación entre sílice y alúmina que presenten las cenizas, éstas pueden ser utilizadas para la síntesis de diferentes tipos de zeolitas como una propuesta adicional medioambientalmente amigable para el reciclado de estos residuos [8-14-16].

La síntesis de zeolitas a partir de cenizas volantes realizada en laboratorio constituye un proceso análogo a la formación de las zeolitas naturales a partir de cenizas de origen volcánico, ya que en ambas se produce la cristalización hidrotérmica de la fase amorfa y un reacomodamiento de las fases cristalinas. Este proceso podría llevar miles de años en condiciones naturales. Mientras que, en condiciones de laboratorio, esta conversión puede ser acelerado a días o incluso horas.

## 1.2 Zeolitas y sus aplicaciones

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos caracterizados por presentar una estructura tridimensional porosa regular donde las dimensiones de las aberturas son comparables a los tamaños moleculares. Debido a esta estructura tan particular, estos sólidos encuentran amplias aplicaciones en campos tan diversos como son las tecnologías que aplican intercambio iónico, adsorción y catálisis. En la actualidad, la industria utiliza tanto las zeolitas naturales como las obtenidas sintéticamente, siendo estas últimas las de mayor demanda. Es por estas razones que el conocimiento de los fenómenos asociados a la síntesis de estos materiales reviste un gran interés.

Las propiedades físico-químicas de las zeolitas dependen en gran parte de su estructura y su morfología, mientras que el tamaño y la distribución de tamaños de los cristales tienen un efecto importante sobre sus aplicaciones.

Los estudios realizados en el área de la fisicoquímica de los aluminosilicatos han hecho posible la obtención de una gran variedad de estructuras zeolíticas, siendo numerosos los parámetros químicos y físicos relacionados con la transformación del gel amorfo inicial en una zeolita cristalina. Adicionalmente, monitorear el desarrollo de este proceso involucra a su vez el uso de numerosas técnicas de caracterización.

Desde el año 1940, se conocen métodos para la síntesis de zeolitas a partir de más de treinta especies de arcillas diferentes y vidrios volcánicos. Estos métodos estaban basados en los mismos principios que utilizan los actuales: reacciones de cristalización que tienen lugar en el laboratorio en tiempos relativamente cortos, reproduciendo el proceso natural de formación de zeolitas por la diagénesis de sedimentos de origen volcánico. En este mismo sentido, las cenizas industriales están siendo utilizadas para obtener diferentes tipos de zeolitas a través de un tratamiento hidrotermal aprovechando el alto contenido de fases reactivas [17].

Las zeolitas constituyen una familia singular dentro de los materiales microporosos, caracterizada por presentar estructuras aluminosilíceas cristalinas de tamaño de poro uniforme, gran superficie específica y que poseen cationes intercambiables. Estos materiales, como se ha mencionado, se emplean en diversas aplicaciones tecnológicas tales como:

✓ **Catálisis:** La actividad catalítica intrínseca de las zeolitas se asocia a la presencia de sitios ácidos y a su selectividad de forma. Sin embargo, esta actividad también puede modificarse por introducción de otros centros catalíticos, lo cual permite su aplicación en reacciones químicas de gran importancia como lo son el craqueo catalítico de petróleo y otras relacionadas a la industria del refino y petroquímica, así como a transformaciones denominadas de química fina.

✓ Adsorción: Las zeolitas se usan para la adsorción de una gran variedad de materiales. Esto incluye aplicaciones en secado, purificación y separación. Pueden extraer químicos orgánicos volátiles de las corrientes de aire, separar isómeros, mezclar gases, etc.

✓ Intercambio de iones: Los cationes hidratados dentro de los poros de la zeolita están unidos débilmente y preparados para intercambiarse con otros cationes cuando se encuentran en un medio acuoso. Esta propiedad permite su utilización como ablandadores de agua, en detergentes y jabones y para remover iones reactivos del agua contaminada, entre otras aplicaciones.

### 1.3 Síntesis de zeolitas a partir de cenizas industriales

La síntesis de zeolitas por tratamiento hidrotérmal alcalino utilizando cenizas volantes como fuente de sílice y alúmina, es una de las técnicas adecuadas para la reutilización del residuo. *Höller and Wirsching* [18] fueron los primeros en sintetizar zeolitas a partir de cenizas volantes utilizando esta metodología. Desde entonces, se han desarrollado otros procesos de síntesis tales como el método de fusión [15], método en dos pasos [16] método seco o con sal fundida [19], procedimientos a través de microondas [20, 21], con el fin de lograr una elevada conversión en el tipo de zeolita buscado y reducir los tiempos de reacción.

Es sabido que la eficiencia en el proceso de síntesis para la obtención de zeolitas es afectada por la composición de la materia prima y las condiciones de reacción. Los mineralizantes usados para ella pueden involucrar hidróxidos, carbonatos o fluoruros. *Murayama et al.* [22] propusieron el NaOH como la más adecuada fuente alcalina para la síntesis de zeolitas. Postularon que el anión OH<sup>-</sup> y el catión Na<sup>+</sup> funcionaban por separado en la reacción, el primero estaba involucrado en la disolución (mineralización) de la ceniza volante, mientras que el último promovía el ordenamiento para la cristalización de la zeolita.

En el caso de la influencia de la composición química sobre la eficiencia de la síntesis, se ha reportado que determinados componentes presentes en las cenizas volantes pueden afectar la calidad del producto obtenido. Así, por ejemplo, las cenizas ricas en magnetita deben ser sometidas a un tratamiento de eliminación de los óxidos de hierro para que, posteriormente a la síntesis, el material obtenido presenta elevada capacidad de intercambio catiónico (CEC) [23]. Asimismo, el efecto de la relación Si/Al de la ceniza volante sobre el tipo de zeolita formada fue investigado por *Inada et al.* [24]. La zeolita Na-P1 y la hidroxisodalita son las que generalmente se encuentran luego de aplicarse un tratamiento alcalino a las cenizas volantes. La zeolita Na-P1 se forma fácilmente a partir de cenizas volantes ricas en sílice y moderada concentración de NaOH en el batch de síntesis. Por otro lado, la hidroxisodalita se forma a partir de cenizas volantes con escaso contenido de sílice y en un batch con elevada concentración de NaOH.

La utilización de cenizas volantes como materia prima para la síntesis de zeolitas podría remediar los problemas que conlleva su disposición final. Se lograría el doble beneficio de obtener un producto comercial de elevado valor agregado y paralelamente minimizar el negativo impacto ambiental que genera este residuo.

#### **1.4 Consideraciones sobre la síntesis de zeolita NaA a partir de cenizas volantes**

La zeolita A, identificada por la Asociación Internacional de Zeolita (IZA) con el código Linde Tipo A (LTA) [25], ha sido sintetizada con éxito a partir de cenizas volantes [26-28]; Se han reportado aplicaciones industriales en procesos que involucran intercambio catiónico, retención de CO<sub>2</sub> y catálisis, entre otros usos [29-31].

Comprender detalladamente los mecanismos de formación de la zeolita A resulta fundamental para lograr controlar las condiciones de síntesis y de este modo obtener el producto buscado [32-35]. Numerosos trabajos han sido llevados a cabo para investigar el mecanismo de nucleación [36, 37] y los parámetros de la síntesis hidrotermal [38] que puedan influir en las dimensiones y la morfología de los cristales

de zeolitas NaA. Se ha variado el tipo y volumen del solvente usado [39], la influencia de la relación Si/Al en el gel [40, 41], de la relación sólido/líquido [42], de la alcalinidad del batch de síntesis [42-45], del tiempo de cristalización [46] y de la temperatura del proceso [47]. Los resultados mostraron que la composición química de la mezcla de reacción, especialmente su alcalinidad, determina el tamaño de los cristales obtenidos. Además, otros estudios demostraron que un prolongado tiempo de síntesis hidrotermal causaría una transformación de la fase de zeolita NaA hacia sodalita [48, 49] o hacia zeolita P [50], dependiendo principalmente de la alcalinidad y de la temperatura del sistema. La morfología se ve fuertemente afectada por la relación Si/Al del batch inicial. La síntesis hidrotermal alcalina utilizando cenizas volantes como materia prima para la obtención de toda clase de zeolitas ha sido un tema de interés en investigación por más de 30 años [51, 52] y aún continúa siendo objeto de estudio. Actualmente, las investigaciones se enfocan en el control de los parámetros de síntesis orientados a obtener un determinado tipo de zeolita con propiedades morfológicas y texturales controladas y principalmente se busca elucidar el mecanismo de síntesis con el fin de incrementar las conversiones finales. Varios intentos fueron llevados a cabo para aumentar el rendimiento a través de la modificación de los parámetros de reacción, pero los resultados todavía no están del todo claros ni especificados. Para disminuir esta limitación, muchos estudios se centraron en estudiar variables tales como la composición de la materia prima, tipos de pretratamiento, condiciones de síntesis, etc. Sin embargo, no hay definiciones concretas aún en este sentido y la combinación de las fases cristalinas obtenidas y el rendimiento de reacción son a menudo imprevisibles.

El proceso de cristalización se desarrolla principalmente sobre la fracción activa de las cenizas volantes, es decir que depende de la disponibilidad de los compuestos de silicio y de aluminio con capacidad de transformarse en las fases cristalinas buscadas [53-61]. Por lo tanto, en condiciones no adecuadas de síntesis, coexistirá una fase no reactiva que conducirá a disminuir el rendimiento de reacción.

En resumen, considerando que hasta el presente no existe una correlación entre las variables de síntesis y la conversión obtenida, resulta primordial conocer la influencia de los diferentes parámetros que modifican las transformaciones que ocurren

durante la conversión de cenizas en zeolitas para determinar las condiciones óptimas para la obtención de zeolita NaA a partir de cenizas volantes. Resulta imprescindible establecer una metodología que conduzca a la fabricación de un determinado producto zeolítico estandarizado y que provea elevados rendimientos de reacción.

### **1.5 Utilización de cenizas y zeolitas en formulaciones de matrices cementicias**

Las cenizas de fondo de caldera y las cenizas volantes son materiales ampliamente conocidos en la industria de la construcción por ser utilizados en mezclas de cemento y de hormigones, generalmente en reemplazo del material cementante. Ambos residuos producen un resultado similar cuando son incorporados en los mencionados materiales, desde el punto de vista del impacto sobre sus propiedades mecánicas, físicas y químicas.

Particularmente, las cenizas volantes han sido tradicionalmente usadas como puzolanas, ya que mejoran las propiedades del cemento y del hormigón incrementando la durabilidad, la resistencia frente al agua de mar, a sulfatos y a cloruros, y la resistencia mecánica. Paralelamente contribuyen a disminuir la permeabilidad y el calor de hidratación.

Sin embargo, solamente un bajo porcentaje del volumen de cenizas generadas por la actividad industrial es utilizado en la industria de la construcción. El exceso es guardado en grandes instalaciones, a la espera de su utilización en otras aplicaciones tales como rellenos de caminos o aguardando su disposición final en vertederos o landfills. Difundir y alentar la utilización de estos excesos en la formulación de materiales de construcción, contribuiría a la eliminación de un problema ambiental y al desarrollo de nuevos materiales de elevado rendimiento.

Con respecto a las zeolitas naturales, desde la antigüedad se han usado como material cementante. Por sí mismas no poseen ninguna propiedad aglutinante, pero en presencia de humedad se pone de manifiesto su actividad puzolánica cuando la

fracción amorfa reacciona con el  $\text{Ca(OH)}_2$  suministrado por la cal de la mezcla. Es considerado en general que las zeolitas contribuyen a la resistencia del hormigón principalmente a través de mencionada reacción puzolanica, de la misma manera que ocurre con otros materiales puzolanicos tales como la sílice y la ceniza volante [66-68].

En este sentido, los trabajos publicados en este campo han demostrado que la incorporación de zeolitas naturales en formulaciones de cemento produce una notable mejora en las propiedades de los morteros. Por ejemplo, de acuerdo con *Feng et al.*, la sustitución parcial de cemento por zeolitas naturales en el hormigón incrementa la resistencia a la compresión y previene la expansión no deseada debido a la reacción álcali-agregado [63, 64]. Adicionalmente, varios estudios han sido llevados a cabo sobre hormigones con zeolita en su composición [62-65], en los cuales se evidencia a nivel microestructural una mejora de las propiedades mecánicas y una reducción de la porosidad [62]. En China, más de 200 millones de toneladas de cemento son producidas anualmente incorporando cenizas volantes, escorias y zeolita natural. Se estima que la cantidad total de zeolita usada para este propósito es aproximadamente 30 millones de toneladas por año.

## 1.6 Remoción de metales pesados presentes en aguas

La presencia de metales tóxicos en ambientes acuosos es un problema que afecta al medio ambiente y a la salud pública ya que los mismos pueden ser acumulados en los organismos vivos [69]. Resulta muy común encontrar en las aguas residuales provenientes de la actividad industrial ciertos metales pesados tales como Sb, Cr, Cu, Pb, Zn, Cd, Ni, etc. principalmente en los efluentes líquidos generados por industrias metalúrgicas y de procesamiento de minerales. Los metales tóxicos pueden llegar a encontrarse en altas concentraciones (incluso hasta 500 mg/L). Sin embargo, el máximo nivel de plomo, cadmio, níquel, zinc, cobre y cobalto en agua de conductos pluviales permitido por la legislación de la Provincia de Buenos Aires (2003) es de 0.1 mg.L<sup>-1</sup>, 0.1 mg.L<sup>-1</sup>, 2 mg.L<sup>-1</sup>, 2 mg.L<sup>-1</sup>, 1 mg.L<sup>-1</sup> y 2 mg.L<sup>-1</sup> respectivamente [70].

Si las aguas residuales fueran vertidas directamente en cursos de aguas naturales, constituiría un gran riesgo para el ecosistema acuático y para la salud humana, mientras que si se evacuaran en un sistema de alcantarillado además podría afectar negativamente el tratamiento biológico posterior. Es por ello que, en los últimos años, se ha puesto énfasis en el desarrollo de tecnologías para la eliminación de los metales pesados tóxicos presentes en aguas residuales industriales. Se han desarrollado variadas metodologías para tratar de resolver este problema, entre las cuales se incluyen los procesos de intercambio iónico [71], separación por membranas [72] y adsorción [73]. Actualmente, los procesos basados en intercambio y adsorción son los más estudiados ya que son los más fáciles de implementar y poseen en general una alta eficiencia [74]. Es por eso que para implementar estos procesos se estudia la retención de los contaminantes en diversas zeolitas [75], carbones activos [76], nanotubos de carbón [77], polímeros especiales [78].

Algunos de estos métodos presentan algunas desventajas como son los altos costos de inversión y de operación. Las tecnologías que involucran intercambio iónico resultan viables cuando el adsorbente posee elevada selectividad con respecto al metal que se pretende eliminar y las concentraciones de otros iones en el medio son bajas.

Entre los materiales que poseen la capacidad de intercambiar cationes, las zeolitas se posicionan como los más adecuados para efectuar la función de purificación de soluciones acuosas que contienen cationes metálicos. Las ventajas que poseen las zeolitas sobre las resinas de intercambio son su costo inferior y su selectividad. Varios investigadores han estudiado la selectividad con respecto a los cationes de metales pesados ya sea para zeolitas naturales o para zeolitas sintéticas. Ouki y Kavannagh [79] han investigado el rendimiento de zeolitas naturales (clinoptilolita y chabacita) sobre el tratamiento de efluentes que contenían varios cationes de metales pesados en su composición ( $Pb^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{+3}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Zn^{2+}$  y  $Ni^{2+}$ ). Panayotova y Velikov [80] estudiaron el modelo cinético del proceso con los mismos cationes ( $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Zn^{2+}$  y  $Ni^{2+}$ ) utilizando clinoptilolita y reportaron que su cinética se ajustaba a una reacción de pseudo primer orden. Álvarez y Ayuso [81] estudiaron el

comportamiento de sorción de  $Cr^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$  y  $Cd^{+2}$  en clinoptilolita y zeolita sintética Na-P1. Demostraron que la capacidad de intercambio catiónico de la zeolita Na-P1 era 10 veces más grande que el de la zeolita natural. Otros autores han estudiado el intercambio con un único catión en soluciones en condiciones de equilibrio. En general, las conclusiones de estos estudios demuestran que las cantidades intercambiadas dependerán de múltiples variables, como por ejemplo el tipo de zeolita usada, su origen (natural o sintética), el tipo de catión bajo estudio, la cantidad de cationes que compiten en la solución de intercambio, etc. [82].

## 1.7 Objetivos de la Tesis

### Objetivos generales

En este trabajo de tesis se plantea realizar la síntesis de materiales microporosos de estructura LTA, específicamente zeolita NaA, utilizando como materia prima un residuo de la industria de generación de energía como son las cenizas volantes provenientes de la combustión del carbón de las centrales termoeléctricas. Se pretende profundizar en el conocimiento de las diferentes etapas involucradas en el proceso de síntesis con el fin de poder determinar las condiciones operativas tendientes a obtener una elevada conversión de sólido zeolítico con características morfológicas y texturales controladas, cuyo crecimiento se produzca a expensas de los compuestos de silicio y aluminio presentes en la ceniza.

Para ello, se estudiarán dos procedimientos previos a la síntesis hidrotérmica con el fin de mejorar la reactividad de las cenizas. Una de las formas de activación propuesta involucrará la molienda utilizando distintos tiempos de residencia y la otra consistirá en una fusión alcalina utilizando fundentes en diferentes concentraciones. Posteriormente, se hará reaccionar el sólido activado bajo condiciones controladas de temperatura y presión autógena usando medios alcalinos de diferente composición química. Se determinará la evolución de las características fisicoquímicas que sufre la ceniza original a lo largo de todo el proceso de síntesis. Se prevé correlacionar los

resultados obtenidos en cuanto a composición cristalográfica y rendimiento de reacción con el fin de establecer las condiciones de tratamiento y de síntesis (composición del batch, tiempo de reacción, etc.) conducentes a obtener el tipo de sólido buscado de la manera más fácil y económica posible.

En una segunda instancia, se evaluará el sólido obtenido desde el punto de vista de preservación del ambiente, en tecnologías de remediación ambiental que involucren procesos de intercambio catiónico. Para ello se plantea la eliminación de metales pesados presentes en aguas residuales, abordando específicamente la eliminación de cadmio. Las modificaciones en el proceso de síntesis también estarán orientadas a incrementar la eficiencia del proceso de retención de los contaminantes mencionados.

Las experiencias de intercambio catiónico se realizarán en batch utilizando soluciones preparadas en laboratorio. En esta etapa puede ocurrir que los materiales microporosos que mostraron una alta eficiencia para un catión en particular, pierdan su eficiencia cuando se encuentren con soluciones que contienen otros cationes intercambiables. En general, las zeolitas se emplean para remoción de bajas concentraciones de cationes, pues cuando son muy selectivas, la presencia residual del catión en la solución llega a valores no detectables. En este estudio no se realizará el análisis de intercambio competitivo, aunque en general si un material tiene alta selectividad para un determinado catión, la presencia de otros en concentraciones relativamente menores no tendrá gran influencia en su remoción. Posteriormente, los materiales con alto contenido en metales pesados se utilizarán como reemplazo del cemento en porcentajes determinados en la formulación de morteros. Se estudiará la influencia de estos reemplazos sobre las propiedades mecánicas del cemento portland. Finalmente se realizarán ensayos de lixiviación para determinar si los cationes quedan incluidos en la matriz cementícea por presentar resistencia a la lixiviación.

### **Objetivos específicos**

*-Síntesis y caracterización de materiales ricos en fases zeolíticas tipo LTA utilizando como fuente de sílice y alúmina una materia prima de costo negativo, como son las cenizas volantes provenientes de la Central termoeléctrica de San Nicolás, Argentina. Estudio de la evolución de las estructuras cristalinas obtenidas en función de los diferentes pretratamientos aplicados a las cenizas volantes y las distintas condiciones de síntesis. Análisis de la influencia del envejecimiento en solución alcalina de la muestra obtenida post-tratamiento sobre la disolución de fases. Estudio de los tiempos de reacción conducentes a la obtención de los máximos rendimientos cuantificados como porcentaje de la fase LTA.*

*-Eliminación de metales pesados presentes en aguas utilizando el sólido rico en zeolita A. Se propone abordar específicamente la eliminación de cadmio. Determinación de las relaciones sólido/líquido del sistema batch para lograr el máximo intercambio catiónico. Estudio de la influencia del pH del medio. Estudio de la cinética del proceso de intercambio. Análisis de la eliminación competitiva con otros cationes presentes en la solución.*

*-Incorporación del material contaminado con los cationes en matrices cementíceas y evaluación de propiedades fisicomecánicas. Elaboración de matrices cementíceas con diferentes reemplazos porcentuales en peso del sólido zeolitizado. Estudio de la influencia de la variación de la relación agua/cemento a través de mediciones de densidad. Análisis de la trabajabilidad. Evaluación de la resistencia a la compresión, a la flexión y contracción por secado de las probetas curadas a distintos tiempos. Estudio de la influencia de los tiempos de estabilización y curado sobre las propiedades mecánicas.*

*-Determinación de la retención de los cationes en la matriz cementícea. Ensayos de lixiviación de acuerdo a la norma de la Environmental Protection Agency (EPA), Office of solid waste and emergency response, Washington D.C. (1986). Determinación de la composición del lixiviado de metales pesados de las probetas compactas en agua destilada a una relación S/L = 5.*

### **Hipótesis de trabajo**

-Las cenizas volantes provenientes de centrales termoeléctricas son una materia prima adecuada para la obtención de materiales ricos en zeolita A.

-Los materiales ricos en zeolita A sintetizados intercambian favorablemente cationes metálicos pesados.

-La adición de estos materiales contaminados con metales pesados pueden ser incorporados al cemento portland sin alterar las propiedades fisicomecánicas del mismo.

-La eficaz inclusión de los cationes metálicos pesados en la matriz cementícea es beneficiosa para el medio ambiente.

## 1.8 Referencias

- [1] Acar, M.U. Atalay. *Fuel*. (2016), 180, 97-105.
- [2] Wang C.F., Li J.S., Wang L.J., Sun X.Y., *J. Hazard. Mater.* 155 (2008) 58-64.
- [3] Cho H., Oh D., Kim K., *J. Hazard. Mater. B* 127 (2005) 187-195.
- [4] Shigemoto N., Hayashi H., Miyaura K., *J. Mater. Sci.* 28 (1993) 4781-4786.
- [5] Ilic M., Cheeseman C., Sollars C., Knight J., *Fuel* 82 (2003) 331-336.
- [6] Nihon F.K., Kankyogijyutsu K., *Coal Ash Handbook*, 4<sup>th</sup> edition, Tokyo (2005).
- [7] *Rios R., Williams C.D., Roberts C.L.*, *Fuel* 88 (2009) 1403-16.
- [8] Amrhein C., Haghnia G. H., Kim T. S., Mosher P. A., Gagajena R. C., Amanios T., *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 735-42.
- [9] Querol X., Plana F., Alastuey A., López-Soler A., *Fuel* 76 (1997) 793-9.
- [10] Chang H-L, Shih W-H, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998)71-8.
- [11] Poole C., Prijatama H., Rice N.M., *Miner. Eng.* 13 (2000) 831-42.
- [12] Wang S., Boyjoo Y., Choueib A., *Chemosphere* 60 (2005)1401-7.
- [13] Lee K-M, Jo Y-M, *J. Mater. Cycles Wast Manage.*, 12 (2010) 212-9.
- [14] Izidoro J.C., Fungaro D., Santos F.S. Wang S., *Fuel Process Technol.*, 97 (2012) 38-44.
- [15] Shigemoto N., Hayashy H., Miyaura K., *J. Mater. Sci.* 28 (1993) 4781-4786.

- [16] Hollman G.G., Steenbruggen J., Janssen-Jurkoviéová M., Fuel 78 (1999) 1225-1230.
- [17] Querol X., Plana F., Alastuey A., Lopez-Soler A., Fuel Vol. 76 N°8 (1997) 793-799.
- [18] Höller H., Wirsching U., Forsch. Miner. (1985) 63, 21-43.
- [19] Park M., Choi C.L, Lim W.T., Kim M.C., Choi J., Heo N.H., Microporous Mesoporous Mater. 37 (2000) 81-89.
- [20] Kim D. S., Chan J.S., Hwang J.S., Park S.E., Kim J.M., Microporous Mesoporous Mater. 68 (2004) 77-82.
- [21] Querol X., Alastuey A., López-Soler A., Plana F., Andrés J.M., Juan R., Ferrer P., Ruiz C.R., Environ. Sci. Technol. 31 (1997) 2527-2533.
- [22] Murayama N., Yamamoto H., Shibata J., Int. J. Miner. Process. 64 (2002) 1-17.
- [23] Molina A., Poole C., Miner. Eng. 17 (2004) 167-173.
- [24] Inada M., Eguchi Y., Enoto N., Hojo Y., Fuel 84 (2005) 299-304.
- [25] Baerlocher C., McCusker L.B., Database of Zeolite Structures (2008) <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- [26] Wang C., Li J., Wang L., Sun X., Journal of Hazardous Materials 155 (2008) 58-64.
- [27] Tanaka H., Eguchi H., Fujimoto S., Hino R., Fuel 85 (2006) 1329-1334.
- [28] Liu Y., Xu J., Jin L., Fang Y., Hu H., Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering 4 (2009) 666-671.
- [29] Barrer R.M., Hydrothermal Chemistry of Zeolites, Academic Press, London, (1982).
- [30] Hui K.S., Chao C.Y.H., Journal of Hazardous Materials, B 137 (2006) 401-409.

- [31] Hui K.S., Chao C.Y.H., Environmental Science and Technology 42 (2008) 7392-7397.
- [32] Sankar G., Bras W., Catalysis Today 145 (2009) 195-203.
- [33] Shi J., Anderson M.W., Carr S.W., Chemistry of Materials 8 (1996) 369-375.
- [34] Miladinovic Z., Zakrzewska J., Kovacevic B., Bacic G., Materials Chemistry and physics 104 (2007) 384-389.
- [35] Liu XD, Wang YP, Cui XM, He Y., Mao J., Powder Technology 243 (2013) 184-193.
- [36] Mintova S., Olson N.H., Valtchev V., Bein T., Science 283 (1999) 958-960.
- [37] Rios C.A., Williams C.D., Fullen M.A., Applied Clay Science 42 (2009) 446-454.
- [38] Renzo F.D., Microporous and mesoporous materials 41 (1998) 37-40.
- [39] Huang Y., Yao J.F., Zhang X.Y., Kong C.H., Chen H.Y., Liu D.X., Tsapatsis M., Hill M.R., Wang H.T., Cryst. Eng. Comm. 13 (2011) 4714-4722.
- [40] Cui X.M., He Y., Liu L.P., Chen J.Y., MRS Communications 1 (2011) 49-51.
- [41] Kosanovic C., Jelic T.A., Bronic J., Kralj D., Subotic B., Microporous and Mesoporous Materials 137 (2011) 72-82.
- [42] Alkan M., Hopa C., Yilmaz Z., Güler H., Microporous and Mesoporous Materials 85 (2005) 176-184.
- [43] Bosnar S., Bronic J., Brlek D., Subotic B., Microporous and Mesoporous Materials 142 (2011) 389-397.
- [44] Bronic J., Palcic A., Subotic B., Itani L., Valtchev V., Materials Chemistry and physics 132 (2012) 973-976.

- [45] Antonic T., Subotic B., Stubicar N., Zeolites 18 (1997) 291-300.
- [46] Bayati B., Babaluo A.A., Karimi R., Journal of European Ceramic Society 28 (2008) 2653-2657.
- [47] Kazemiam H., Modarress H., Kazemi M., Farhadi F., Powder Technology 196 (2009) 22-25.
- [48] Grujic E., Subotic B., Despotovic L.J.A., Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam (1989) pp. 261-270.
- [49] Subotic B., Skrtic D., Smit I., Sekovanic L., Journal of crystal growth 50 (1980) 498-508.
- [50] Subotic B., Smit I., Madzija O., Sekovanic L., Zeolite 2 (1982) 135-142.
- [51] Henmi T., Mem. Agri. Depart. Ehine Univ. 33 (2) (1989) 143-149.
- [52] Henmi T., New Tech. Sci. 3 (1994)166.
- [53] Querol X., Alastuey A., Fernández-Turiel J.L., López-Soler A., Fuel 74 (1995) 1226-31.
- [54] Inada M., Tsujimoto H., Eguchi Y., Enomoto N., Hojo J., Fuel 84 (2005) 1482-6.
- [55] Kolay P.K., Singh D.N., Murty M.V.R., Fuel 80 (2001) 739-45.
- [56] Inada M., Eguchi Y., Enomoto N., Hoyo J., Fuel 84 (2005) 299-304.
- [57] Murayama N., Yamamoto H., Shibata J., Int. J. Miner. Process 64 (2002) 1-17.
- [58] Tanaka H., Sakai Y., Hino R., Mater Res. Bull., 37 (2002) 1873-1884.
- [59] Juan R., Hernández S., Andrés J.M., Ruiz C., Fuel 86 (2007) 1811-21.

- [60] Steenbruggen G., Hollman G., J. Geochem. Explor. 62 (1998) 305-9.
- [61] Larosa J.L., Kwan S., Grutzeck M.W., J. Am. Ceram. Soc. 75 (1992) 1574-80.
- [62] Feng NQ, Ma CC, Ji XH, Cem. Concr. Aggregates, ASTM 14 (1992) 93-96.
- [63] Feng NQ, Li GZ, Zang XW, Cem. Concr. Aggregates, ASTM 12 (1990) 61-69.
- [64] Feng NQ, ASTM 14 (1992) 41-49.
- [65] Feng NQ, Yang HM, Zu LH, Cemen. Concr. Research 18 (1988) 464-472.
- [66] Li S., Roy DM, Kumer A., Cemen. Concr. Res. 15 (1985) 1079-1086.
- [67] Poon CS, Lam L., Wong YL, Submitted to Cement and Concrete Research for possible publication (1999).
- [68] Lam L. Poon CS, Wong YL, Submitted to Cement and Concrete Research for possible publication (1999).
- [69] Fei K., Qiu L. G., Yuan Y. P., Peng F. M., Jiang X., Xie A. J., Shen Y.H., Zhu J. F., J. Hazard. Mater. 196 (2011) 36-43.
- [70] Resolución 336 de la Autoridad del Agua. Poder Ejecutivo de la Provincia de Buenos Aires, (2003).
- [71] Plazinski W., Rudzinski W., Environ. Sci. Technol. 43 (2009) 7465-7471.
- [72] Hasan M.A., Selim Y., Mohamed K.M., J. Hazard. Mater. 168 (2009) 1537-1541.
- [73] Yu B., Zhang Y., Shukla A., Shukla S.S., Dorris K.L., J. Hazard. Mater. 84 (2001) 83-94.
- [74] Li G., Zhao Z., Liu J., Jiang G., J. Hazard. Mater. 192 (2011) 277-283.

- [75] Anielak A. M., Schmidt. R., Pol. J. Environ. Stud. 20 (2011) 15-19.
- [76] Reed B.E., Arunachalam S., Thomas B., Environ. Prog. (1994), 13, 60-64.
- [77] Perez-Aguilar N.V., Muñoz-Sandoval E., Rangel-Mendez J.R., J. Nanoparticle Res. 12 (2010) 467-480.
- [78] Khajeh M., Heidari Z.S., Sanchooli E., Chem. Eng. J. 166 (2011) 1158-1163.
- [79] Ouki S.K., Kavannagh M., Waste Manage Res. 15 (1997) 383-394.
- [80] Panayatova N., Velikov B., J. Enviro. Sci. Health 38 (2003) 545-554.
- [81] Alvarez-Ayuso E., García-Sánchez A., Querol X., Water Res. 37 (2003) 4855-4862.
- [82] Hui K.S., Chao C.Y.H., Kot S.C., Journal of hazardous Materials B127 (2005) 89-101.

# CAPÍTULO II

## MARCO TEÓRICO

## 2.1. Estructura de zeolitas

Las propiedades particulares de los materiales zeolíticos los posicionan como modelo en el avance hacia el desarrollo de nuevos materiales. Entre las propiedades más destacadas pueden mencionarse la capacidad de intercambio iónico, la capacidad de sorción, la selectividad y la actividad catalítica, y todas ellas son esencialmente determinadas por su estructura. Por ejemplo, las características de sorción dependen del tamaño de poro y del volumen de estos últimos; la selectividad durante el proceso de intercambio iónico es función del número y de la naturaleza de los sitios de intercambio y también de su accesibilidad; el comportamiento catalítico depende fuertemente de la dimensionabilidad del sistema de canales, de los sitios ácido-base y del espacio disponible para reacciones intermedias. Consecuentemente, la estructura de estos sólidos microporosos es un aspecto fundamental de la ciencia de las zeolitas.

El tipo de estructura determina muchas de las propiedades observadas de las zeolitas. Posee directa relación con la topología o conectividad de los átomos, define la forma y tamaño de poro, la dimensionabilidad del sistema de canales, el volumen y tipos de lugares disponibles para el intercambio catiónico. Sin embargo, la composición química de la estructura y la naturaleza de las especies incorporadas en la modificación post síntesis también juegan un rol muy importante en la determinación de propiedades específicas de un particular material zeolítico. Por ejemplo, en una estructura de aluminosilicato existe una carga negativa mientras que un aluminofosfato es neutral, un catión grande puede reducir la efectividad del tamaño del poro, un catión pequeño restringe el tamaño de poro o una especie de sorbato puede influenciar las propiedades catalíticas, ópticas, magnéticas o electrónicas de una zeolita. Precisamente detalles estructurales, tales como la naturaleza de distorsión de la estructura desde la simetría ideal o la exacta locación de especies no estructuradas, son a menudo necesarios para entender completamente las propiedades de la zeolita.

## 2.2. Definiciones químicas y estructurales de las zeolitas y tamices moleculares.

Las primeras zeolitas conocidas fueron las naturales, considerándose compuestos interesantes porque presentaban las siguientes propiedades:

- Baja densidad y gran volumen de poros
- Alto grado de hidratación
- Estructuras cristalinas estables
- Propiedades de intercambio catiónico
- Propiedades de sorción de gases y vapores
- Propiedades catalíticas
- Poros de tamaño uniforme y de dimensiones moleculares

Esta última propiedad hizo que las zeolitas fueran también conocidas como “tamices moleculares”.

A medida que estos materiales fueron estudiados, se aumentó la posibilidad de su aplicación en distintos procesos fisicoquímicos, se encontraron métodos apropiados para reproducir en el laboratorio las zeolitas naturales y se sintetizaron nuevas estructuras, lo que hizo que estos sólidos se consideraran muy importantes tanto científicamente como industrialmente en los últimos treinta años.

Debido al creciente interés por las zeolitas, se comenzaron a estudiar otros materiales porosos que también pueden denominarse “tamices moleculares”, que son los clásicos aluminosilicatos, pero que se encuentran relacionados con ellos, especialmente los aluminofosfatos, así como materiales micro y mesoporosos formados por sílice ordenada espacialmente.

Actualmente, se considera tamiz molecular cuando puede separar los diversos componentes de una mezcla debido a las dimensiones o la forma de sus poros. Dentro de estos materiales se incluyen los silicatos, metalosilicatos, metaloaluminatos, aluminofosfatos y metalo-aluminofosfatos.

Esta clasificación se basa en diferencias de composición química, ya que muchos presentan la misma estructura cristalina aunque muchos átomos que componen el cristal sean distintos, pues la estructura de un tamiz molecular está constituida por un retículo tridimensional de iones  $O^{(-2)}$  que contiene sitios en coordinación de tetraédrica.

Podemos decir que estamos en presencia de un arreglo de iones distribuidos en el espacio y unidos entre sí a través de átomos de oxígeno. Estos iones ocupan el centro del tetraedro y de su carga depende la carga resultante de la red cristalina. En una zeolita, estos iones son  $Si^{+4}$  y  $Al^{+3}$ , y por lo tanto la carga electrónica de la red será más negativa a medida que tenga más  $Al^{+3}$  en los sitios tetraédricos. Como existe una gran cantidad de estructuras que difieren solamente en su composición química, se trató de asignarle un nombre a la estructura. En la actualidad se usa un nombre formado por tres letras mayúsculas para definir un conjunto de especies naturales o sintéticas que poseen la misma distribución espacial de los sitios tetraédricos.

Los tamices moleculares más importantes desde el punto de vista de su volumen de comercialización y aplicaciones industriales son las zeolitas denominadas tipo NaA (LTA), tipo NaX (FAU) y tipo NaY (FAU).

### 2.2.1 Descripción de la zeolita NaA

Esta zeolita bajo su forma sódica puede ser presentada por la fórmula:



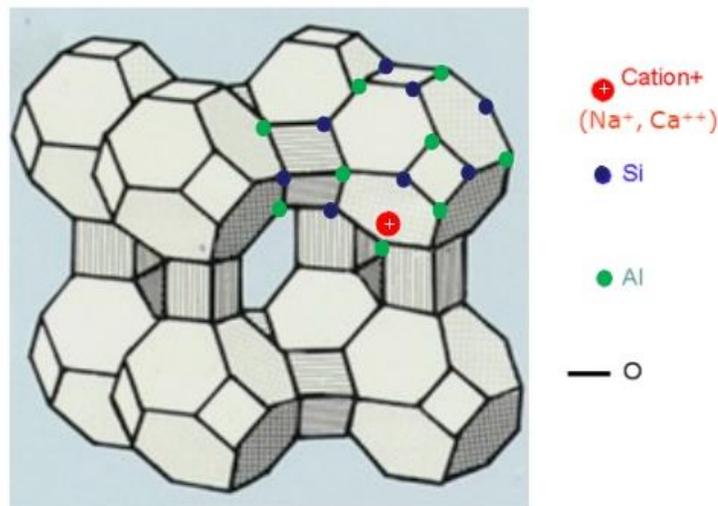
Pertenece al sistema cubico siendo el valor de su parámetro de celda igual a 24.6 Å cuando está hidratada.

Su estructura cristalina puede describirse a través de la unión de tres poliedros diferentes:

- Un cubo simple
- Un cubo octaedro truncado denominado caja sodalita o caja  $\beta$ .
- y un poliedro de 26 caras denominado supercaja  $\alpha$ .

La unión de las cajas sodalita por cuatro de sus caras cuadradas con los cubos simples conduce a establecer una abertura de acceso a la supercaja constituido por 8 átomos de oxígeno y un tamaño de 4.2 Å.

**Zeolite LTA, Si/Al = 1**



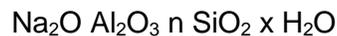
**Fig. 2.1.** Estructura de las zeolitas NaA. Fuente: IZA International Association Zeolite.

El arreglo tridimensional de esta zeolita se muestra en la figura 2.1.

Como se observa, la red tridimensional cristalina está constituida por átomos de oxígeno, silicio y aluminio. Al presentarse el aluminio en coordinación tetraédrica, aparece una carga negativa en el retículo cristalino que se compensa con los iones de sodio, o sea existe un catión monovalente por cada átomo de aluminio presente en la red.

### 2.2.2. Descripción de las zeolitas NaX e NaY

La composición de estas zeolitas bajo la forma sódica puede ser presentada por la fórmula



Sabiendo que  $n$  puede variar entre 2 y 6, manteniéndose una estructura cristalina del tipo faujasita, siendo común llamar

Zeolita NaX los productos para los cuales  $n < 3$

Zeolita NaY aquellos para los cuales  $n > 3$

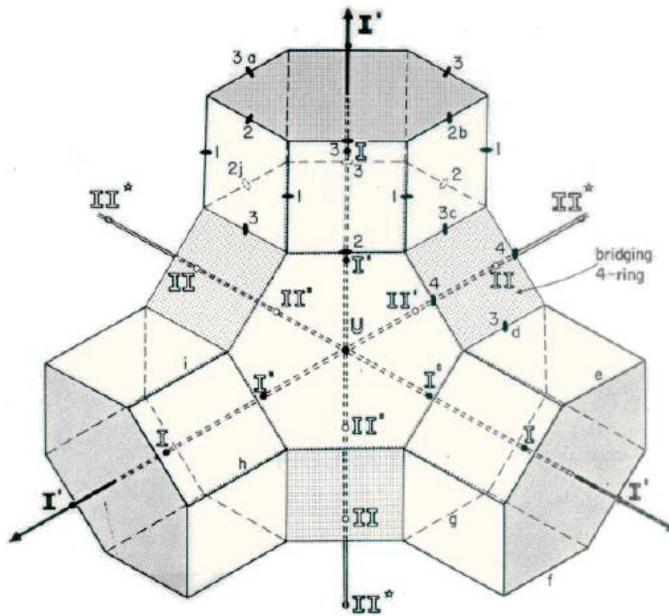
Cada vértice es el centro de un tetraedro  $\text{SiO}_4$  o  $\text{AlO}_4$ .

Esta estructura puede ser presentada por la unión de tres poliedros diferentes:

- Prisma hexagonal
- Cubo octaedro truncado denominado sodalita o caja  $\beta$ .

- Y un poliedro de 26 caras denominado supercaja  $\alpha$ .

La sucesión de estas supercajas ligadas las unas a las otras por los contornos dodecagonales de aproximadamente  $10 \text{ \AA}$  de diámetro constituye el arreglo tridimensional de la zeolita. Desde el punto de vista cristalográfico, la estructura es cúbica, con un parámetro de red comprendido entre 25.02 y 24.86, según el valor de la relación  $n = \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .



**Fig. 2.2.** Posiciones de los cationes de compensación.

La malla elemental comprende 8 cajas  $\alpha$ , siendo cada supercaja el centro de un tetraedro cuyos vértices son también supercajas.

La figura 2.2 muestra las posiciones cristalográficas posibles para los cationes de compensación:

- Sítio  $S_I$ : Centro del prisma hexagonal;

-Sitio  $S_I$ : Situado dentro de la caja sodalita aproximadamente a  $1 \text{ \AA}$  del centro del hexágono que pertenece al prisma hexagonal;

-Sitio U: Centro de la caja sodalita;

-Sitio  $S_{II}$ : Situado en la caja sodalita a aproximadamente  $1 \text{ \AA}$  del centro del hexágono que permite el acceso a la supercaja;

-Sitio  $S_{II'}$ : situado en la supercaja  $\alpha$  a aproximadamente  $1 \text{ \AA}$  del centro del hexágono que separa la supercaja de la caja sodalita;

-Sitio  $S_{III}$ : situado en el dodecágono que separa dos cajas  $\alpha$ .

-Sitio  $S_{IV}$ : corresponde a los cationes cuasi libres en el centro de las supercajas alfa. Estos sitios existen solo en presencia de agua.

Las posiciones de los iones  $Na^+$  dependen del estado de hidratación. Se observa que con la hidratación se produce una migración en los sitios I' y II' hacia los sitios I y II.

Como las propiedades que presentan estos sólidos en los distintos campos tecnológicos de aplicación dependen ya sea del tamaño y forma de la partícula final, de la compensación de la red cristalina y/o del tipo y ubicación de los cationes de compensación, los estudios actuales que se realizan sobre obtención de estos materiales tienden a determinar si existen parámetros de síntesis de los cuales dependa cada una de estas características. Una vez obtenido el producto deseado, se trata de hacerlo con el menor costo posible (optimización de los tiempos y temperaturas de reacción, empleo de sustancias químicas costosas, cationes inorgánicos). Esto lleva a elucidar los mecanismos de nucleación y crecimiento que ocurren en la etapa global de cristalización.

### 2.3. Síntesis de zeolita

La síntesis de zeolitas es un activo campo de investigación porque los materiales con microporos uniformes son importantes en muchos procesos industriales que involucran catálisis y adsorción; también se han descubierto nuevas aplicaciones en electrónica, magnetismo, sensores químicos, medicina, etc.

Desde que algunos pioneros trabajaron como Barrer o Milton en el 1940, se fueron dando muchos progresos en la síntesis de zeolitas en los últimos 88 años. Un gran número de zeolitas con nuevas estructuras, composición y propiedades han sido preparadas con éxito a través de un esfuerzo continuo en ese campo. Ahora, cientos de materiales zeolíticos pueden ser preparados, los cuales corresponden a 174 tipos de estructuras de zeolitas (cada uno asignado a un código de tres letras por la comisión de estructuras de la Asociación Internacional de Zeolitas).

Además, grandes mejoras se lograron en los últimos años en la síntesis de zeolitas, en particular en la producción de materiales con poro extra largo y sistema interconectado de canales y en el control de propiedades tales como tamaño y morfología de los cristales. Todos estos desarrollos son en efecto, atribuidos a innovaciones en estrategias de síntesis, como así también en el avance en lo referente al conocimiento del proceso de cristalización.

La intensa actividad de investigación en el área de síntesis de zeolitas se evidencia en el creciente cuerpo de la literatura, incluyendo artículos técnicos y libros. La síntesis hidrotermal de materiales zeolíticos puede comprenderse estudiando diversos factores que inciden en el tipo y calidad del producto obtenido, así como también en el tamaño de partícula y morfología [1].

## **2.4 Factores que influyen la reacción de cristalización de zeolitas**

### **\* Composición de la mezcla inicial de reacción**

- a) Fuentes de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
- b) Concentración  $[\text{OH}^-]$

c) Cationes incorporados:

c.1) Inorgánicos, c.2) Orgánicos

d) Aniones diferentes a OH-

e) Otras especies no iónicas:

e.1) Gases disueltos, e.2) Compuestos orgánicos

f) Agua

**\* Tiempo de reacción**

**\* Temperatura de reacción**

a) Ambiente (25-60 °C)

b) Baja (90-120 °C)

c) Moderada (120-180 °C)

d) Alta (250 °C o mayor)

**\* Factores adicionales de importancia**

a) Envejecimiento del gel inicial

b) Agitación

c) Naturaleza de la mezcla inicial (solución, gel, sol)

d) Orden de agregado de los reactivos

En este trabajo de tesis, para la síntesis de zeolita NaA a partir de cenizas volantes, se seleccionaron como parámetros la temperatura de reacción, el orden de agregado de reactivos y el envejecimiento de la mezcla preparada. Las variables de estudio involucradas son: las condiciones de pretratamiento, la composición de la mezcla inicial (relación sílice/alúmina, alcalinidad), el tiempo de reacción, las clases de estructuras formadas después del pretratamiento, luego del envejecimiento y posteriormente a la síntesis.

La evaluación de la influencia de la aplicación de un pretratamiento (calcinación + fusión alcalina) a la ceniza volante, se realizó con el fin de determinar las condiciones que permitan obtener altos rendimientos a tiempos cortos de reacción. Se estudió la cantidad de fundente alcalino basado en  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , cuantificada como la relación ceniza volante/fundente, que permiten la activación química del catalizador favoreciendo la síntesis.

En la etapa de síntesis, con respecto a la influencia de la relación sílice/alúmina sobre el rendimiento de la reacción, los estudios se basaron en evaluar la composición de la mezcla de reacción que permita obtener un producto con mayor porcentaje de zeolita NaA. Adicionalmente, al evaluar la composición, también se modificó la relación  $\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ , con el fin de obtener resultados en cuanto a cómo influye la alcalinidad de la mezcla preparada sobre el producto sintetizado.

En lo referente al estudio del avance de la reacción, la extracción de muestras durante la síntesis a distintos tiempos y la evaluación a través de técnicas de caracterización tales como SEM y XRD permitieron establecer la evolución del proceso de formación de cristales zeolíticos.

## 2.5 Mecanismos propuestos para la cristalización

La reacción de cristalización se lleva a cabo a partir de una sustancia nutriente amorfa o cristalina, en presencia de agua y de un agente mineralizante. El procedimiento general de síntesis consiste en la preparación de un gel obtenido por el mezclado de una fuente de sílice y una de alúmina en agua, a un pH dado y en presencia de un catión. La solución es colocada en un recipiente cerrado durante un tiempo determinado a la temperatura de reacción. Las cantidades de los tres elementos precedentes dependen evidentemente de la síntesis que se considere llevar a cabo.

La hipótesis más aceptada por algunos investigadores [2-4], supone que la formación de los cristales de zeolita tiene lugar en solución. Las reacciones de condensación entre las especies presentes en la solución dan como resultado la aparición de núcleos cristalinos y su posterior crecimiento, en donde la fase sólida hace las veces de reservorio.

Esta hipótesis ha sido respaldada en varias investigaciones, por ejemplo, Kacirek y Lechert [4] establecen que existe una relación clara entre la velocidad de crecimiento de los cristales de zeolita faujasita y la concentración de las especies en solución. Además, la cristalización de zeolita puede realizarse a partir de soluciones claras en ausencia de gel [5]. Estos autores definieron la noción de módulo genético y ello permitió proponer una clasificación genética de las zeolitas.

Las zeolitas se forman como consecuencia de acomodar los módulos genéticos presentes en solución. Para el caso de las zeolitas tipo aluminosilicato, el complejo que orienta la disposición de los elementos genéticos es del tipo: anión aluminosilicato + catión de compensación + agua de hidratación.

Los precursores alúmino-silíceos son necesarios para que se realice la síntesis de zeolitas, las etapas de formación de zeolitas y la precipitación de

compuestos iónicos simples son muy semejantes y consisten en la formación de pequeños agregados de precursores denominados gérmenes o núcleos. Algunos de estos núcleos, al adquirir un tamaño crítico, pueden crecer por depósito de material para llegar a formar los cristales.

La formación de zeolitas es más lenta que la precipitación de una sal debido a que los cristales deben formarse por un mecanismo de condensación-polimerización según las tres dimensiones, con uniones Si-O-T (T = Al o Si) que son parcialmente covalentes.

El análisis de la cinética global de cristalización para las zeolitas se inició con las síntesis de las zeolitas NaA y NaX, las cuales han sido estudiadas por numerosos autores, siendo los trabajos más importantes los realizados por [6-11].

Las etapas de nucleación y crecimiento cristalino constituyen el proceso de cristalización de zeolitas.

Como ya se ha mencionado, en este trabajo se aplicó a la ceniza volante un pretratamiento preliminar a la síntesis con el fin de obtener un sólido que pueda ser empleado como precursor para la síntesis de zeolita NaA.

El método empleado para incrementar la reactividad de la ceniza volante consistió en la aplicación de un tratamiento de calcinación que produce una fusión alcalina. Se procedió a comparar los rendimientos de la reacción de síntesis con y sin aplicación del pretratamiento. Asimismo, se estudiaron la relación ceniza volante/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$  que resultan adecuadas para la realización de la síntesis de un producto rico en zeolita NaA. Para la metodología de síntesis, se tuvieron en cuenta los desarrollos anteriores del grupo de trabajo en este campo y los aportes de la literatura a nivel internacional [12-14].

### **2.5.1 Nucleación**

La nucleación consiste en la formación de los primeros elementos del cristal de tamaño muy pequeño. En el proceso de nucleación, la sobresaturación del medio de reacción  $S$ , tiene una gran importancia.  $S$  se define como la diferencia entre la concentración en un instante dado  $C$  y la concentración en el equilibrio  $C_e$ . En efecto, se demuestra que la velocidad de nucleación es prácticamente despreciable cuando  $S$  es pequeña y crece de una forma extremadamente rápida luego que alcanza un valor  $S_m$ . En la Fig. 2.3. se observa la evolución de las velocidades de nucleación  $V_g$  y crecimiento  $V_c$  en función de la sobresaturación  $S$ .

### 2.5.2 Crecimiento

El crecimiento de los núcleos cristalinos es en general, función también de la sobresaturación  $S$ , en una forma lineal o exponencial. Para valores altos de sobresaturación, la velocidad es por lo tanto menos sensible a las variaciones de sobresaturación que la velocidad de nucleación. Para valores bajos de sobresaturación, la velocidad de crecimiento,  $V_c$ , es preponderante, y  $V_g$  lo es a sobresaturaciones altas.

Por lo tanto, el tamaño de las partículas formadas va a depender de la relación de ambas velocidades  $V_g/V_c$ . Si  $V_c \gg V_g$ , se formarán pocas partículas y serán de grandes dimensiones. En cambio, si  $V_g \gg V_c$ , se formarán numerosas partículas y tendrán dimensiones pequeñas.

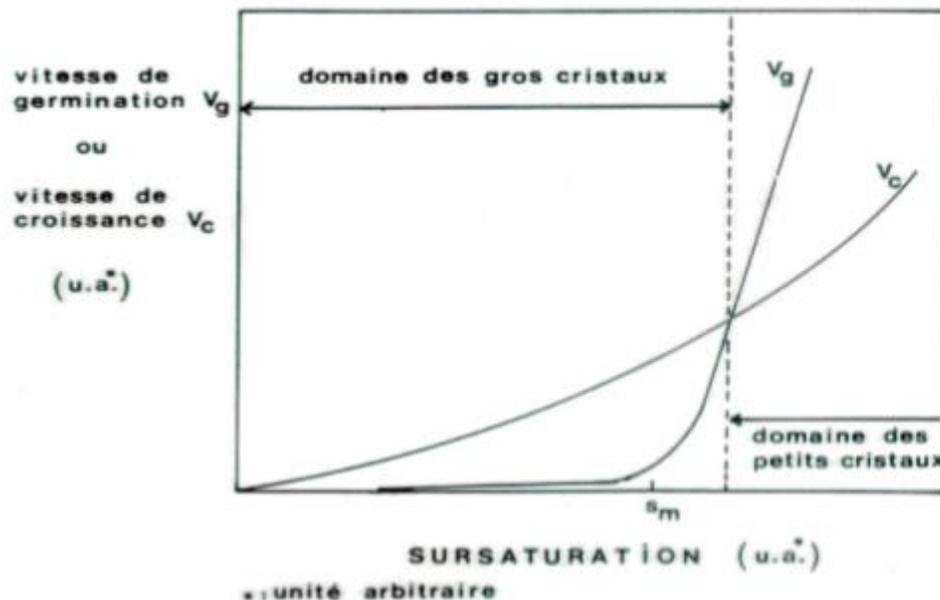
A partir de la formación de los primeros gérmenes estables, existe una competencia entre la formación de otros núcleos y el crecimiento de los existentes. Los dos procesos consumen los precursores presentes en solución, la velocidad de nucleación pasa por un máximo y luego disminuye debido a que la sobresaturación tiende a disminuir.

Se han sugerido expresiones de velocidad de nucleación, pero la determinación de las constantes a partir de medidas experimentales es muy difícil

[10,16]. En efecto, se observa siempre una curva de conversión en forma sigmoidea con un punto de inflexión que separa la primera parte de la cristalización en la cual el núcleo formación es efectiva, de la segunda parte correspondiente solamente al crecimiento cristalino [17]. Esta evolución de la conversión ha sido observada para la zeolita NaA [8], NaX e NaY [4, 18-19] y es descrita por la ecuación siguiente:

$$Z = 1 - e^{-ktn}$$

donde Z es la relación entre la masa de zeolita formada al instante t respecto de la masa de zeolita obtenida al finalizar la cristalización; k y n son constantes. Pero esta descripción no da ninguna indicación cuantitativa sobre los principales factores responsables de la cinética de cristalización que son  $V_c$  y  $V_g$ .



**Figura 2.3** Evolución de las velocidades de nucleación  $V_g$  y crecimiento  $V_c$  en función de la sobresaturación  $S$  [15].

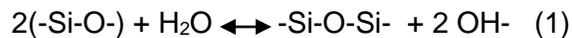
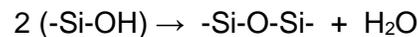
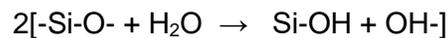
Teniendo en consideración todo lo expuesto, todas aquellas variables de síntesis que modifiquen la sobresaturación tendrán una influencia sobre la cinética del proceso de cristalización.

Hay una gran variedad de parámetros que pueden modificar la cinética de la síntesis, estos parámetros se detallaron en el punto 2.4.

Las principales influencias se describirán a continuación.

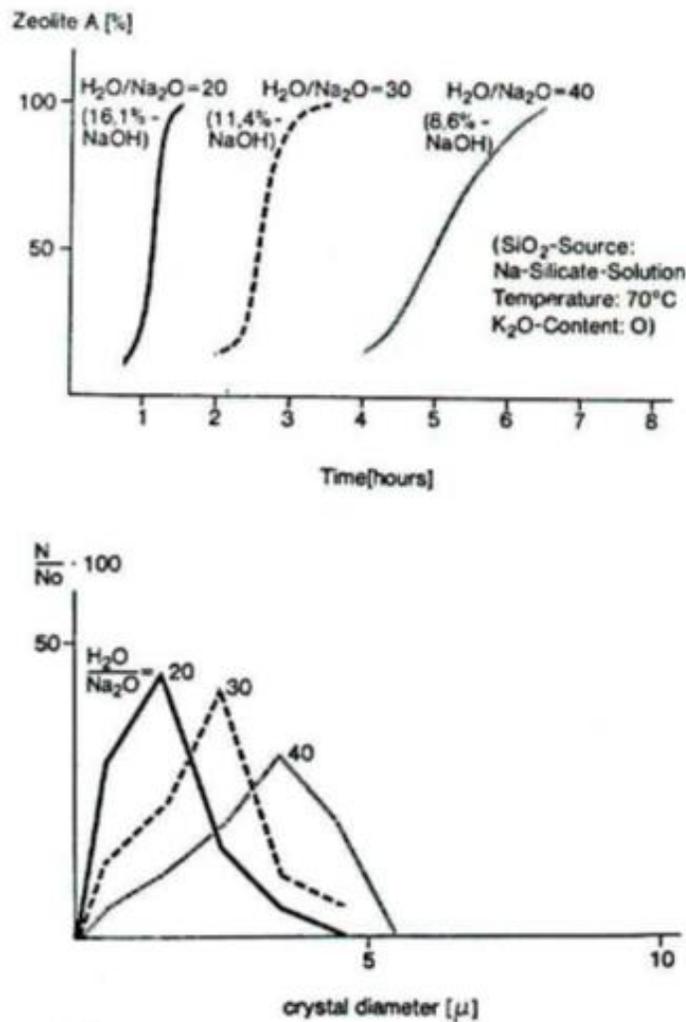
### 2.5.3. Influencia de la alcalinidad

El grado de polimerización de las especies silicato presente en solución se rige por los equilibrios siguientes:



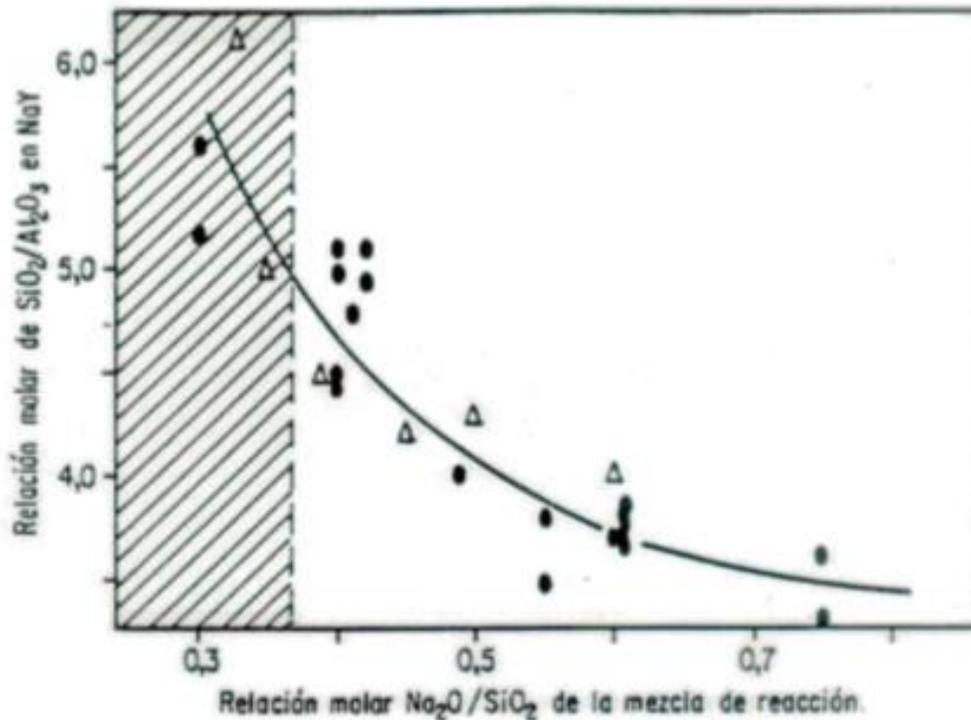
A medida que la alcalinidad disminuye, el equilibrio (1) se desplaza hacia la derecha y la concentración de las especies poliméricas que conducen a la formación de las zeolitas más ricas en sílice aumenta [20,21]. Adicionalmente, el aumento del pH permite un aumento de las especies silicoalumínicas en solución y por lo tanto favorece la formación de precursores (módulos genéticos), lo cual tiende a aumentar la velocidad de nucleación. Se observa también un aumento en la velocidad de conversión en zeolita [22,23]. A modo de ejemplo, en la Fig. 2.4. se muestra la Influencia de la alcalinidad en las velocidades de nucleación y crecimiento (arriba) y en la distribución de tamaño de los cristales obtenidos (abajo), en la síntesis de zeolita NaA.

Además, como la solubilidad de la zeolita es más grande a mayor pH, el rendimiento sólido es menor [20]. Como consecuencia de una variación importante de la alcalinidad, esto puede producir un cambio en la naturaleza de los módulos genéticos y conducir a la cristalización de una estructura zeolítica diferente. Por ejemplo, en el caso particular de la zeolita NaY, se ha comprobado que la cocrystalización de zeolita NaP puede controlarse con el agregado de NaOH [24].



**Figura 2.4.** Influencia de la alcalinidad en las velocidades de nucleación y crecimiento (arriba) y sobre la distribución de tamaño de los cristales obtenidos (abajo), en la síntesis de zeolita NaA [10].

Como resultado de un aumento de pH del medio de reacción, traducido en un aumento de la relación  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ , el valor de la relación Si/Al de la zeolita obtenida disminuye, ya sea utilizando metacaolinita (aluminosilicato activado térmicamente) o sales solubles como materias primas [24,25]. En la Fig.2.5. se muestra este efecto cuando se realiza la síntesis de zeolita NaY partiendo de metacaolinita.



**Figura 2.5.** Dependencia de la relación Si/Al de la zeolita obtenida respecto de la alcalinidad de la mezcla inicial de reacción. ( $\Delta$ )Materia prima: caolinita

- Materia prima: Sales solubles [24].

Además, un exceso de álcali conduce a una reducción marcada del tamaño de partícula final [24].

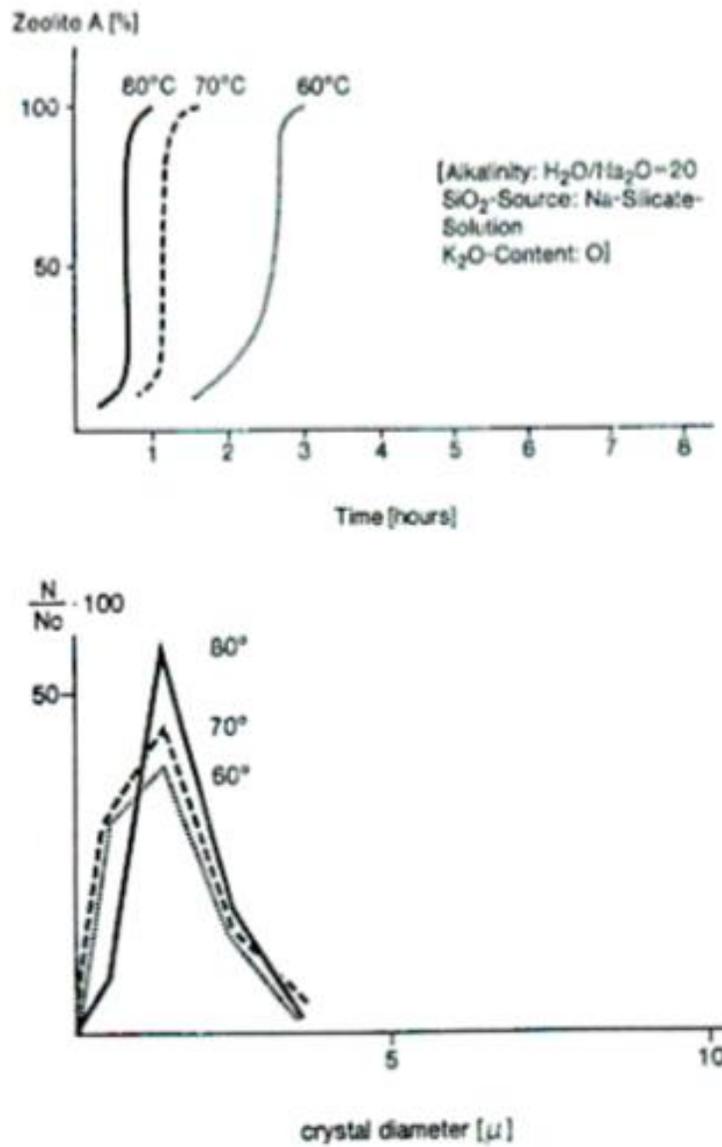
En los ensayos realizados para esta tesis se evaluó la influencia de la alcalinidad modificando la relación  $\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$  en la composición de la mezcla de reacción.

#### 2.5.4 Temperatura de reacción

El rango de temperatura para el cual es posible la cristalización depende de la zeolita a sintetizar. Las zeolitas más abiertas tales como NaA, NaX e NaY se forman a baja temperatura, alrededor de 100 °C, mientras que las estructuras más cerradas lo hacen, como la analcita, a temperaturas mayores, alrededor de 200 °C. Por ejemplo, modificando algunos parámetros, en condiciones de formación de zeolita NaA, se puede sintetizar zeolita X disminuyendo la temperatura de cristalización (55 °C) [26].

Por lo tanto, la influencia de la temperatura es análoga a la de la alcalinidad. Los ensayos experimentales muestran que un aumento de temperatura a alcalinidad constante, en el rango de composiciones de una zeolita determinada, modifica la cinética global de cristalización de la misma forma que un aumento de alcalinidad a temperatura constante [17, 22, 27]. Esta dependencia se muestra en la Fig.2.6. para la zeolita NaA. La velocidad de calentamiento empleada para llegar a la temperatura de cristalización también es en algunos casos importante ya que puede favorecer la formación de núcleos de especies indeseables.

En este trabajo de tesis, la temperatura de reacción seleccionada para todos los ensayos de síntesis fue cercana a los 90°C, lo que permitió realizar reacciones a valores de presiones de recipiente cerrado que no requieren equipamiento especial y son por lo tanto más atractivas desde un punto de vista de aplicación tecnológica.



**Figura 2.6.** Influencia de la temperatura en la cristalización y en la distribución de tamaño de cristal en la síntesis de NaA [10].

### 2.5.5 Influencia de los cationes

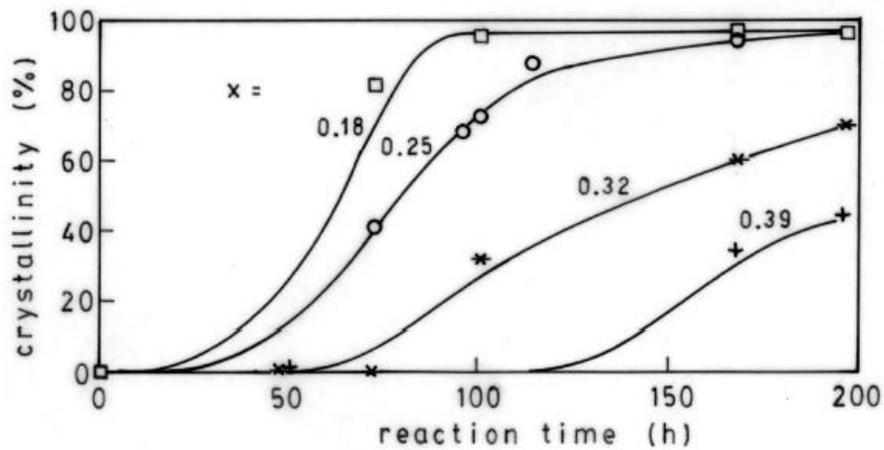
Tanto la naturaleza como la cantidad de iones presentes en la mezcla inicial de reacción son factores importantes en la síntesis de zeolitas [9,28]. Una ligera modificación de uno de estos parámetros puede alterar la reacción de cristalización. Esto es debido al hecho de que los cationes presentes en la síntesis interactúan con las asociaciones de moléculas de agua de manera diferente de acuerdo a su tamaño y a su carga.

En algunos trabajos se ha estudiado, por ejemplo, la influencia de la presencia del ion potasio en la síntesis de zeolita LSX [26]. Partiendo de una composición inicial en el sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-H}_2\text{O}$  y condiciones de síntesis que llevan a la cristalización de mezclas de zeolitas A y X, se realizó un reemplazo parcial del ion  $\text{Na}^+$  por el ion  $\text{K}^+$ .

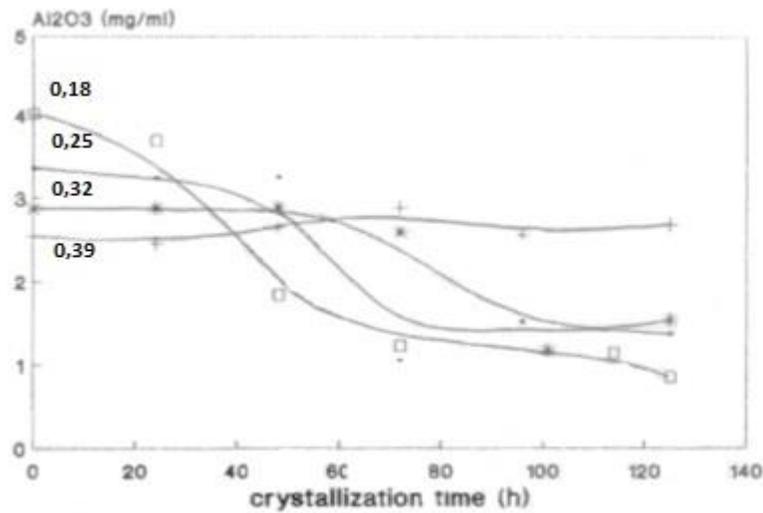
Como puede observarse en la figura 2.7 que a bajas concentraciones de  $\text{K}^+$ , ocurre una co-cristalización de zeolitas NaA y NaX, aumentando la proporción de zeolita NaX con el aumento de  $\text{K}^+$ . A un nivel de 0.18 de reemplazo, se obtiene solamente NaX. A niveles más altos de  $\text{K}^+$ , el tiempo necesario para una determinada conversión aumenta notablemente. Para un nivel de reemplazo mayor a 0.5, no se observa cristalización ni siquiera en un período de 10 días.

Las curvas de cristalización para distintas concentraciones de potasio aparecen en la Fig 2.7. Una gradual disminución de la velocidad de cristalización puede observarse a medida que aumenta la concentración de  $\text{K}^+$ . Además, la concentración de aluminio en solución aparece regulada por la cantidad de  $\text{K}^+$  incorporada (Fig 2.8.).

En los experimentos realizados en este trabajo de tesis se utilizó como reactivo NaOH y no se agregaron compuestos conteniendo cationes de diferente naturaleza porque se conoce que el ion  $\text{Na}^+$  es el mejor inductor para la cristalización de zeolita NaA.



**Figura 2.7.** Curvas de cristalización para diferentes valores del parámetro  $x = K_2O/K_2O+Na_2O$  [26].



**Figura 2.8.** Concentración de Al en la fase líquida en función del tiempo de reacción para distintos valores del parámetro  $x = K_2O/K_2O+Na_2O$  [26].

## 2.6 Técnicas de caracterización de materiales

Al realizar un estudio sistemático en síntesis de zeolitas, es necesario contar con la posibilidad de emplear un número importante de técnicas de caracterización que permitan identificar de manera precisa las propiedades estructurales, físicas y químicas de los materiales de partida y de las zeolitas obtenidas.

Se detallan a continuación los fundamentos para la aplicación de los métodos de caracterización empleados.

### 2.6.1 Difracción de rayos X (DRX)

A partir del estudio por difracción de rayos X se pueden caracterizar las muestras que se sintetizan, orientando dicho análisis a la eficacia y calidad de los procedimientos de síntesis.

Adicionalmente puede obtenerse información acerca del tamaño de cristal y de los parámetros de red. Los rayos X son radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz pero de longitud de onda mucho más corta.

La unidad de medida en la región de los rayos X es el angstrom (Å) y los rayos X usados en difracción tienen longitudes de onda en el rango 0.5-2.5 Å mientras que la longitud de onda de la luz visible está en el orden de 6000 Å. La interacción de los rayos X con la materia esencialmente ocurre mediante dos procesos:

a) Algunos fotones del haz incidente son desviados sin pérdida de energía, constituyen la radiación dispersada exactamente con la misma longitud de onda que la radiación incidente (es la que origina el fenómeno de la difracción).

b) Los fotones pueden sufrir una serie de choques inelásticos al incidir sobre un blanco y su energía incrementa la temperatura de la muestra o da lugar al fenómeno de fluorescencia. Un rayo difractado puede definirse como un rayo compuesto de un gran número de rayos dispersados que se refuerzan mutuamente. La difracción es, por lo tanto, esencialmente un fenómeno de dispersión. Los átomos

dispersan la radiación incidente en todas direcciones, y en algunas direcciones los rayos dispersados estarán completamente en fase y por tanto se refuerzan mutuamente para formar rayos difractados.

Los rayos dispersados estarán completamente en fase si esa diferencia de fase es igual a un número entero  $n$  de longitudes de onda:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta)$$

Esta relación se conoce como Ley de Bragg y establece la condición esencial que debe cumplirse para que ocurra la difracción;  $n$  se denomina orden de difracción y debe ser un número entero consistente con  $\sin\theta$  menor o igual que 1. Luego si se representa la intensidad de radiación que llega al detector, frente al ángulo  $\theta$ , aparecerá un pico cuando se cumpla la condición de Bragg. A dicha representación se la denomina diagrama de difracción o difractograma. Dentro de una muestra sólida, los rayos X son dispersados primariamente por los electrones. Los efectos de difracción se correlacionan con la disposición de los átomos, ya que la densidad electrónica está íntimamente relacionada con las posiciones de los mismos.

### **2.6.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

En un microscopio electrónico de barrido se realiza un rastreo programado sobre la superficie del sólido con un haz de electrones de energía elevada y como consecuencia de ello se producen en la superficie diversos tipos de señales. Estas señales incluyen electrones retrodispersados, secundarios y Auger; fotones debido a la fluorescencia de los rayos X y otros fotones de diversas energías. Todas estas señales se han utilizado en estudios de superficie, pero las más usuales son las que corresponden a: (1) electrones retrodispersados y secundarios, en los que se fundamenta el microscopio de barrido de electrones y (2) la emisión de rayos X, que se utiliza en el análisis con microsonda de electrones [29].

Los electrones secundarios de baja energía (<50 eV) emitidos de la superficie de la muestra se pueden utilizar para dar un tipo de imagen. Para facilitar esta emisión de electrones se metaliza la muestra con una pequeña capa de un metal conductor como el Au. El haz de e<sup>-</sup> se puede concentrar en una zona diminuta (~20 Å) que puede barrer la superficie del espécimen al ser deflectado por bobinas adecuadas. Los electrones secundarios se detectan por encima del espécimen y la imagen muestra la intensidad de los electrones secundarios emitidos por las diferentes partes de la muestra. El microscopio electrónico de barrido proporciona información morfológica y topográfica sobre la superficie de los sólidos que normalmente es necesaria para entender el comportamiento de las superficies. Así, un examen por microscopía de electrones es a menudo la primera etapa en el estudio de las superficies de un sólido.

### **2.6.3 Energía de dispersión de rayos X (EDX)**

Si el microscopio electrónico tiene acoplado un detector de energía difusa de rayos X (EDX), se puede también determinar la composición química, la distribución de los elementos que componen una muestra y la relación entre ellos. La técnica descrita en [30] consiste en bombardear la muestra con un haz de electrones que al chocar con la superficie genera rayos X. La distancia a la que viajan los electrones en el interior de la muestra depende del peso y del número atómico de los átomos que la componen y de la energía del haz. En general, los electrones se distribuyen en forma hemisférica en el interior del sólido. La muestra se cubre con una delgada película de Au mediante la técnica de sputtering. Esta metodología permite hacerla conductora y observable por SEM, evitando que se dañe por calentamiento o que se cargue negativamente produciendo la deflexión del haz incidente.

### **2.6.4 Análisis por Espectroscopia infrarroja (FT-IR)**

La región de infrarrojo del espectro abarca la radiación con números de onda entre 12800 y 10  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde a longitudes de onda de 0,78 a 1000  $\mu\text{m}$ . Tanto desde el punto de vista de las aplicaciones como de la instrumentación, es conveniente dividir el espectro infrarrojo en tres regiones denominadas infrarrojo cercano, medio y lejano; en la tabla 2.1 y 2.2 se muestran los límites aproximados de cada una de ellas y las aplicaciones, respectivamente. La región más utilizada es, con mucha diferencia, la región del infrarrojo medio.

Los espectros de absorción, emisión y reflexión en el infrarrojo, de especies moleculares, se pueden explicar asumiendo que todos son el resultado de los distintos cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas de unos estados de energía vibracionales a otros.

**Tabla 2.1.** Regiones de espectro infrarrojo

Región	Intervalo de longitud de onda ( $\mu\text{m}$ )	Intervalo de número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intervalo de frecuencias (Hz)
Cercano	0,78 a 2,5	12800 a 4,00	$3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$
Medio	2,5 a 50	4000 a 200	$1,2 \times 10^{14}$ a $6 \times 10^{12}$
Lejano	50 a 1000	200 a 10	$6 \times 10^{12}$ a $3 \times 10^{11}$
La más usada	2,5 a 15	4000 a 670	$1,2 \times 10^{14}$ a $2 \times 10^{13}$

**Tabla 2.2.** Principales aplicaciones de la espectrometría en el infrarrojo

Regiones espectrales	Tipo de medida	Tipo de análisis	Tipo de muestras
Infrarrojo cercano	Reflectancia difusa	Cuantitativo	Materiales comerciales sólidos y líquidos
	Absorción	Cuantitativo	Mezclas gaseosas
Infrarrojo medio	Absorción	Cualitativo	Compuestos sólidos, líquidos o gaseosos puros
		Cuantitativo	Mezclas complejas de gases, sólidos o líquidos
	Reflectancia	Cualitativo	Compuestos sólidos puros o líquidos
	Emisión	Cuantitativo	Muestras atmosféricas
Infrarrojo lejano	Absorción	Cualitativo	Especies inorgánicas puras u órgano metálicas

La radiación en el infrarrojo no es lo suficientemente energética para producir la clase de transiciones electrónicas que se dan cuando la radiación es ultravioleta, visible o rayos X. La radiación de absorción en el infrarrojo se limita así, en gran parte, a especies moleculares para las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibracionales y rotacionales [31].

### 2.6.5 Espectroscopía de absorción atómica (AA)

Es un método de química analítica cuantificable que está basado en la atomización del analito en matriz líquida y que utiliza comúnmente un nebulizador prequemador (o cámara de nebulización) para crear una niebla de la muestra y un quemador con forma de ranura que da una llama con una longitud de trayecto más larga, en caso de que la transmisión de energía inicial al analito sea por el método "de llama". La niebla atómica queda desolvatada y expuesta a una energía a una determinada longitud de onda emitida ya sea por la llama susodicha, o por una lámpara de cátodo hueco construida con el mismo analito a determinar o una Lámpara de Descarga sin Electrodo. Normalmente las curvas de calibración no cumplen la ley de Beer-Lambert en su estricto rigor.

La temperatura de la llama es lo bastante alta como para que no mueran los átomos de la muestra de su estado fundamental. El nebulizador y la llama se usan para desolvatar y atomizar la muestra, pero la excitación de los átomos del analito se consigue con el uso de lámparas que brillan a través de la llama a diversas longitudes de onda para cada tipo de analito.

En AA la cantidad de luz absorbida después de pasar a través de la llama determina la cantidad de analito existente en la muestra. Esta técnica se basa en la ley de Beer-Lambert.

$$I_1/I_0 = 10^{-\alpha lc}$$

$I_1/I_0$  = son las intensidades salientes y entrantes respectivamente.

$A = \alpha lc$ , es la absorbancia

$\alpha$  = Coeficiente de absorción

$l$  = es la longitud atravesada por la luz en el medio

$c$  = es la concentración del absorbente en el medio

En el atomizador, los electrones de los átomos pueden ser promovidos a orbitales más altos por un instante mediante la absorción de una cantidad de energía. Esta cantidad de energía (o longitud de onda) se refiere específicamente a una transición de electrones en un elemento particular, generalmente, cada longitud de onda corresponde a un solo elemento. La cantidad de energía que se pone en la llama es conocida, y la cantidad restante en el otro lado (el detector) se puede medir. Por lo tanto, a partir de la ley Beer-Lambert se puede calcular cuántas de estas transiciones tienen lugar, y así obtener una señal que es proporcional a la concentración del elemento que se mide.

## 2.7 Cinética de sorción

### 2.7.1 Cinética de primer y segundo orden

El estudio de la dinámica de sorción describe la velocidad con que el sólido elimina al catión de la solución y esta velocidad está relacionada con el tiempo de residencia en la interfase sólido-solución. La cinética de sorción de  $\text{Cd}^{+2}$  sobre los materiales sintetizados y sobre las zeolitas de referencia se analizaron utilizando modelos cinéticos de primer y segundo orden, de acuerdo a lo descrito en [32].

La cinética de primer orden expresado por la ecuación de Lagergren es la siguiente:

$$dq_t/dt = k_{1ads} (q_e - q_t) \quad (1)$$

donde  $q_e$  y  $q_t$  son la capacidad de adsorción en el equilibrio y al tiempo  $t$ , respectivamente (mg/g),  $k_{1ads}$  es la constante de velocidad de pseudoprimer orden. ( $\text{min}^{-1}$ ). Luego de integrar y aplicando las condiciones de borde.

$$t=0, \quad q_t = 0$$

$$t = t, \quad q_t = q_t$$

la forma integrada de la ecuación (1) nos da

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_{1ads} \cdot t / 2.303 \quad (2)$$

Donde los valores de  $\log(q_e - q_t)$  se encuentran linealmente correlacionados con  $t$ , o sea que de la pendiente de esa recta se podría determinar  $k_{1ads}$  y  $q_e$  a partir de la ordenada al origen.

Por otra parte, una cinética de adsorción de segundo orden se expresa por la ecuación (3)

$$dq_t/dt = k_{2ads}(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

donde  $k_{2ads}$  es la constante de velocidad de pseudosegundo orden (g/mg.min).

Tomando como condiciones de borde

$$t=0 \quad q_t = 0,$$

$$t = t \quad q_t = q_t$$

la forma integrada de la ecuación (3) queda:

$$1/(q_e - q_t) = (1/q_e) + k_{2ads} \cdot t \quad (4)$$

O sea

$$t/q_t = 1/(k_{2ads}q_e^2) + t/q_e \quad (5)$$

Si la velocidad inicial de sorción es  $h$  (mg/g min), entonces

$$h = k_{2ads}q_e^2 \quad (6)$$

entonces las ecuaciones (5) y (6) dan:

$$t/q_t = 1/h + t/q_e \quad (7)$$

En este caso el gráfico de  $(t/q_t)$  vs  $t$  de la ecuación (5) debería dar una recta de la cual se podrían estimar  $q_e$  and  $k_{2ads}$  a partir de la pendiente y de la ordenada al origen.

## 2.8 Morteros

### 2.8.1 Estructura del hormigón: Mortero o pasta de cemento

Desde el punto de vista de la ciencia de materiales, el hormigón es considerado como un material compuesto de matriz cerámica (pasta de cemento) con partículas dispersas (agregados). En el caso del hormigón armado, se adicionan barras de acero estructurales que representan fibras discretas. A su vez, la matriz es un material multifásico, de menor rigidez y resistencia que las partículas de agregado, cuyas propiedades evolucionan en el tiempo debido al proceso de hidratación y son afectadas por la variación de temperatura y humedad relativa del ambiente.

La macroestructura del hormigón está compuesta por las partículas de agregado grueso rodeadas por el mortero y elevada porosidad originada por la falta de compactación. A una escala menor (mm), el mortero está compuesto por partículas de agregado fino embebidas en la pasta de cemento hidratada. A nivel microscópico ( $\mu\text{m}$ ), la pasta está compuesta por sólidos y una extensa red de poros. Finalmente, a escala submicroscópica (nm), el silicato de calcio hidratado (CSH) es una mezcla de partículas pobremente cristalizadas, las cuales también son un material compuesto formado por diferentes minerales y con una porosidad definida.

La pasta de cemento endurecida está compuesta por un sistema de sólidos intertrabados y de poros interconectados, los cuales se encuentran parcial o totalmente saturados con una solución alcalina.

Las principales fases sólidas presentes en la pasta de cemento son:

-El silicato de calcio hidratado (CSH) que ocupa de 50 a 60% del volumen sólido de la pasta y su morfología y estructura dependen de la temperatura y del espacio disponible durante su hidratación. Este compuesto es el principal responsable de las propiedades cementantes y de la resistencia de la pasta.

-El hidróxido de calcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) es un compuesto cristalino que ocupa de 20 a 25% del volumen sólido, presenta una limitada contribución a la resistencia y mantiene la elevada alcalinidad del sistema. En el hormigón preserva la estabilidad del CSH y de la capa pasivadora sobre las barras de acero.

-Los sulfoaluminatos de calcio ocupan entre 10 y 15% del volumen sólido, tienen un rol secundario sobre la resistencia. Tienen un importante papel durante los primeros estados de la pasta y en la durabilidad frente a soluciones agresivas que contiene sulfatos y cloruros.

-Los granos de clinker portland sin hidratar son inclusiones densas que permanecen en la pasta debido a que su tamaño o la falta de espacio impiden el progreso de la hidratación.

La pasta de cemento también contiene una variada gama de tamaño de poros que pueden considerarse como otra fase y se dividen en:

-Los poros de gel o de intercapas del CSH son de tamaño muy pequeño (0,5 a 3,0 nm), ocupan el 28% del volumen del CSH y pueden contribuir a la contracción por secado y a la fluencia lenta de la pasta.

-Los poros capilares representan el espacio que no ha sido llenado por los productos sólidos. El volumen que ocupan y su distribución de tamaños está

determinado por el grado de hidratación de la pasta y la razón agua/cemento. Los macrocapilares ( $>50$  nm) afectan en forma negativa la resistencia y la permeabilidad, mientras que los microcapilares ( $<50$  nm) contribuyen a los procesos de contracción por secado y a la fluencia lenta.

-Los macroporos están constituidos por las burbujas esféricas de aire intencionalmente incorporado (50 a 200  $\mu\text{m}$ ) y los poros de aire atrapado ( $> 1$  mm) en la mezcla debidos a una deficiente compactación, los cuales afectan la resistencia y la permeabilidad.

En la pasta también cobra importancia la forma que se vincula el agua con el sistema sólido. El agua se encuentra vinculada por una unión química en los compuestos hidratados, pero debido a la estructura polar de su molécula también se generan vínculos secundarios con la superficie de los sólidos. De acuerdo al grado de vinculación, el agua existente en el sistema de poros se clasifica en agua libre y agua absorbida.

El agua libre ocupa los macrocapilares ( $>50$  nm) y no presenta vinculación con el sistema sólido, y cuando es removida no produce cambios de volumen. Por el contrario, el agua que rellena los microcapilares ( $<50$  nm) puede moverse por capilaridad causando el cambio de volumen.

El agua adsorbida está en la adyacencia de la superficie del CSH y debido a los enlaces débiles puede ser removida en ambientes muy secos. La pérdida del agua adsorbida es responsable de los cambios de volumen de la pasta a una HR  $< 30\%$ .

El agua de intercapa está asociada con la estructura del CSH, fuertemente vinculada por puentes de hidrógeno y sólo se remueve a muy baja humedad relativa ambiente o por secado en estufa.

### 2.8.2 Evolución de la fase pasta

Una característica distintiva del hormigón frente a otros materiales compuestos es que la estructura y propiedades de la matriz evolucionan durante el tiempo. Dicha evolución comienza desde el mismo momento en que se pone en contacto el agua con el cemento. En un primer momento se produce una mezcla trabajable (con cierta movilidad), que mantiene estas características por un cierto tiempo (periodo durmiente) durante el cual la mezcla se debe transportar, colocar y compactar en el elemento. Luego, la mezcla comienza a adquirir una cierta rigidez (inicio del fraguado) hasta que finalmente se conforma en un sólido rígido (fin del fraguado). Este sólido rígido continúa endureciendo con el progreso de las reacciones de hidratación. Con el transcurso del tiempo y en presencia de agua (curado apropiado), disminuye su porosidad y aumenta su resistencia.

Este conjunto de cambios se conoce como proceso de hidratación. Durante la hidratación se libera calor al medio y su intensidad puede ser cuantificada a través de una curva calorimétrica. El proceso de hidratación depende de diversos factores: las características de los materiales componentes de la pasta (finura, tipo de cemento, adición, etc.), de las proporciones entre ellos (razón agua/cemento, porcentaje de adición, etc.) y de las condiciones ambientales, especialmente la temperatura durante las primeras edades y la presencia de agua para su posterior progreso.

La reactividad de los silicatos y aluminatos del cemento portland son considerablemente diferentes, por esta razón la evolución de la hidratación durante las primeras edades depende de la cantidad relativa de cada fase presente. Por ejemplo, los cementos con mayor contenido de silicato tricálcico (C3S) y de aluminato tricálcico (C3A) presentan un grado de hidratación ( $\alpha$ ) mayor en las primeras edades. Sin embargo, el grado de hidratación de las distintas fases es similar a edades tardías.

La velocidad de hidratación del cemento portland se incrementa durante las primeras edades cuando es molido más finamente (partículas  $< 30 \mu\text{m}$ ), pues se incrementa la superficie de contacto entre los compuestos reactivos y el agua.

Los aditivos químicos son utilizados para modificar principalmente las propiedades del estado fresco (inicio del fraguado o fluidez), actuando sobre los primeros estados de la hidratación del cemento. Por ejemplo, los aceleradores o retardadores de fraguado producen cambios en la solución y afectan en forma selectiva la velocidad de reacción de los componentes del cemento. Por otra parte, los reductores de agua o los superplastificantes son agentes tensioactivos que permiten cambiar las características reológicas de la pasta, a su vez dichos aditivos químicos pueden modificar la velocidad y la hidratación del cemento. Finalmente, los agentes incorporadores de aire provocan una mayor trabajabilidad y un aumento del hormigón, que puede causar una disminución de la resistencia.

La presencia de adiciones minerales también modifica la velocidad de reacción de los compuestos del cemento en las primeras edades según el tipo de adición y su finura. Por ejemplo, cuando se incorpora filler calcáreo se incrementa la hidratación de los componentes del cemento en las primeras edades. Por otro lado, las puzolanas naturales y las cenizas volantes presentan una reacción lenta (después de 7 a 14 días), según su finura, pero al reaccionar con el  $\text{Ca(OH)}_2$ , producen un compuesto cementante similar al CSH que ocupa los poros capilares de la matriz disminuyendo el tamaño de poros e incrementando su resistencia e impermeabilidad. Un caso particular es el humo de sílice (silica fume), una puzolana muy reactiva debido a su composición vítrea y gran finura, que reacciona en las primeras edades (3 días). La escoria granulada de alto horno con un buen grado de vitrificación reacciona entre los 7 y 14 días dependiendo de su finura. En resumen, la evolución de la matriz de los cementos con adiciones minerales depende del tipo de acción y el contenido que presente.

Con respecto a la edad y a la temperatura, la máxima velocidad de hidratación ocurre durante las primeras edades y se incrementa con el aumento de la temperatura, luego decrece con el tiempo, y para ciertos rangos de temperatura, el grado de hidratación final no se modifica.

El incremento en la relación agua/cemento produce un aumento en la velocidad de hidratación a edad temprana. La reducción de la mencionada relación provoca la disminución de la velocidad promedio de hidratación y del grado hidratación

final de la pasta debido al menor espacio disponible para alojar los productos de hidratación.

Cuando se elabora la mezcla el mortero es plástico y manejable. La duración de esta etapa depende del tiempo de fraguado, entendiéndose por fraguado al proceso de endurecimiento donde el mortero pierde su plasticidad. Luego, el mortero se endurece hasta consolidarse.

### **2.8.3 Mortero endurecido**

La resistencia de un material se define como la habilidad de resistir esfuerzos sin fallar. Dicha falla se identifica, en algunos casos, con la aparición de grietas. En los morteros, la resistencia está relacionada con el esfuerzo requerido para causar la fractura y es sinónimo de grado falla. Por el contrario, en los ensayos a compresión, la pieza ensayada se considera que ha fallado cuando, no habiendo señales de fractura externas visibles, el agrietamiento interno es tan avanzado que el mortero es incapaz de soportar una carga mayor sin fracturarse.

### **2.8.4 Contracción por secado**

Se refiere a la reducción de longitud del mortero, la cual es causada por la evaporación del agua, bajo condiciones indicadas de humedad relativa, temperatura y tasa de evaporación en el ambiente. El mortero no permanecerá dimensionalmente estable cuando se expone a humedad ambiente por debajo de la saturación, principalmente porque la pérdida de agua físicamente absorbida de la fase C-S-H, constituida por el silicato de calcio hidratado, resulta en deformación por contracción. Si la contracción por secado es intensa causa un cambio volumétrico capaz de crear tensiones importantes en zonas impedidas de deformaciones.

La contracción aumenta:

- La mayor relación agua/cemento
- La menor relación volumen/superficie

### 2.8.5 Resistencia mecánica de la pasta de cemento

La resistencia a la compresión en el cemento endurecido es la más importante de todas las propiedades. Generalmente esta propiedad es cuantificada en laboratorio para verificar la aptitud del mortero cuando se prevé su utilización en importantes obras.

Se debería notar que la principal fuente de resistencia de los productos sólidos de la pasta de cemento hidratada está basada en la existencia de fuerzas de atracción de van der Waals. La adhesión entre dos superficies sólidas se puede atribuir a estas fuerzas físicas y es dependiente de la extensión y la naturaleza de la superficie involucrada. Los pequeños cristales de la fase C-S-H, el sulfoaluminato de calcio hidratado, y los hexágonos de aluminato de calcio hidratado poseen enormes áreas y capacidad adhesiva. Estos productos de hidratación del cemento Portland tienden a adherirse fuertemente entre sí y con otros sólidos tales como el hidróxido de calcio, granos de clinker anhidro y partículas de agregado fino y grueso.

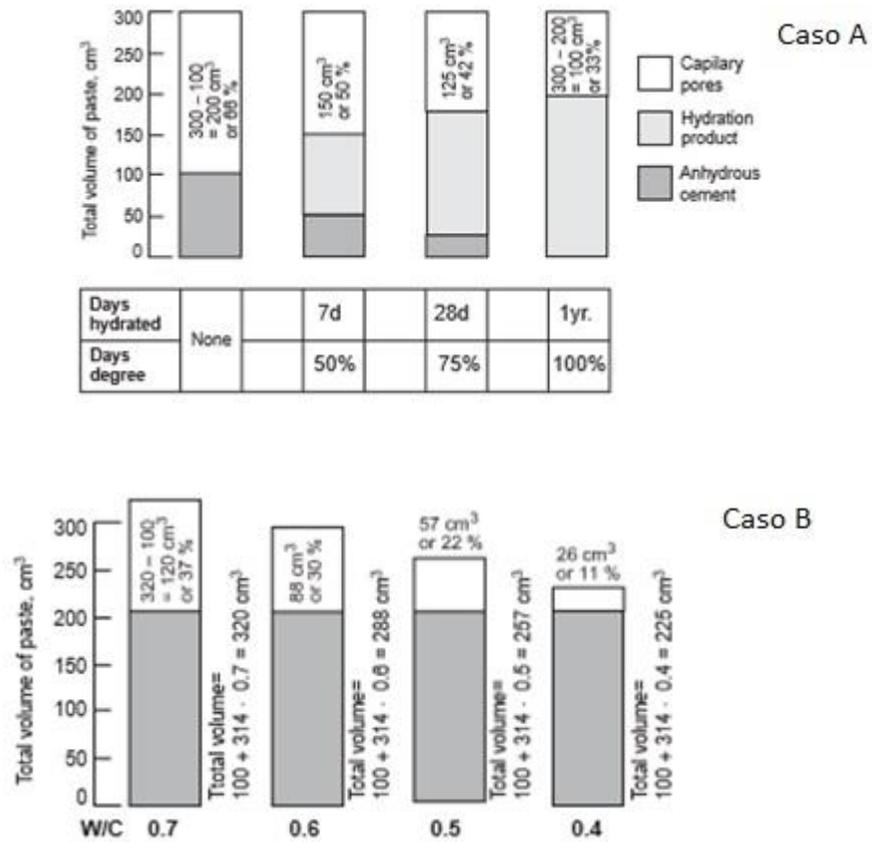
Es un hecho bien conocido que hay una relación inversa entre la porosidad y la resistencia del sólido. La resistencia reside en la parte sólida del material; además, los huecos son perjudiciales para la resistencia debido a que la concentración del esfuerzo y la subsiguiente rotura en la aplicación de la carga comienzan en grandes vacíos capilares y microfisuras que están invariablemente presentes. A edades tempranas, el volumen de huecos capilares en la pasta de cemento hidratada depende de la cantidad de agua de mezclado con el cemento al inicio de la hidratación y del grado de cemento de hidratación. Cuando la pasta se fija, adquiere un volumen estable que es aproximadamente igual al volumen del cemento más el volumen del agua. Asumiendo que  $1 \text{ cm}^3$  produce  $2 \text{ cm}^3$  de productos de hidratación, se puede realizar

cálculos sencillos para demostrar los cambios en la porosidad capilar con diferentes grados de hidratación en pastas de cemento de diferentes relaciones agua/cemento. En la figura 2.9 se muestra la progresiva reducción en la porosidad capilar, ya sea en morteros con alto grado de hidratación (Caso A) o con una baja relación agua/cemento (Caso B). Debido a que la relación agua-cemento es generalmente expresada en masa, es necesario conocer la gravedad específica del cemento portland para calcular el volumen de agua y el total de espacios disponibles.

En el caso A, una pasta de relación agua-cemento 0,63 que contiene  $100 \text{ cm}^3$  de cemento requiere  $200 \text{ cm}^3$  de agua, esto suma  $300 \text{ cm}^3$  de volumen de pasta o total de espacio disponible. El grado de hidratación del cemento depende de las condiciones de curado (duración de la hidratación, temperatura y humedad). Suponiendo que, bajo las condiciones estándar de curado ASTM, el volumen de cemento hidratado a los 7, 28 y 365 días es 50, 75 y 100%, respectivamente, el volumen de sólido calculado (cemento anhidro más el producto de hidratación) es 150, 175 y  $200 \text{ cm}^3$ . El volumen de huecos capilares puede ser encontrado desde la diferencia el total de espacio disponible y el volumen total del sólido. Esto resulta ser 50, 42 y 33 %, respectivamente, a 7, 28 y 365 días de hidratación.

En el caso B, un 100 por ciento de grado de hidratación es asumido para las cuatro pastas de cemento formuladas con diferentes cantidades de agua, es decir relaciones agua/cemento de 0,7; 0,6; 0,5 y 0,4. Para un volumen dado de cemento, la pasta con mayor cantidad de agua tendrá el mayor volumen de espacio disponible. Sin embargo, después de la hidratación completa, todas las pastas contendrían la misma cantidad del producto de hidratación sólido. Por lo tanto, la pasta con el mayor espacio total terminaría con volumen mayor de vacíos capilares.

Así,  $100 \text{ cm}^3$  de cemento a plena hidratación produciría  $200 \text{ cm}^3$  de productos de hidratación sólido en todos los casos; sin embargo, debido a que el espacio total en pastas de relación agua/cemento 0,7; 0,6; 0,5 y 0,4 fue 320, 288, 257, y  $225 \text{ cm}^3$ , el cálculo de vacíos capilares fue 37, 30, 22 y 11 %, respectivamente. Bajo las suposiciones hechas aquí, con pasta de cemento de relación agua/cemento 0,32, no habría porosidad capilar cuando el cemento se hidrate completamente [33].

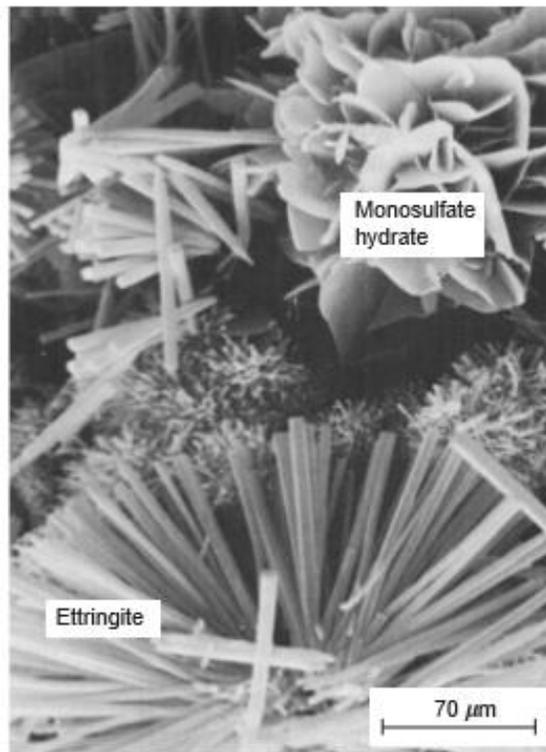


**Figura 2.9** Caso A: 100 cm<sup>3</sup> de cemento, relación agua/cemento = 0,63 constante, variando grados de hidratación como muestra [32]. Caso B: 100 cm<sup>3</sup> de cemento, 100% de hidratación, variando relación agua/cemento como muestra [33].

### 2.8.6 Microestructura de las pastas de cemento

El término “pasta de cemento hidratado” se usa para referenciar a las pastas de cemento portland. El cemento portland anhidro es un polvo gris compuesto de partículas angulares típicamente en el rango de tamaño de 1 a 50  $\mu\text{m}$ . Se produce pulverizando Clinker con una pequeña cantidad de sulfato, siendo el Clinker una mezcla heterogénea de varios compuestos producidos por reacciones a alta temperatura entre óxido de calcio, sílice, alúmina y óxido de hierro. Las composiciones químicas de los principales componentes del Clinker corresponden aproximadamente a silicato tricálcico ( $\text{C}_3\text{S}$ ), silicato dicálcico ( $\text{C}_2\text{S}$ ), aluminato tricálcico ( $\text{C}_3\text{A}$ ) y ferroaluminato tetracálcico ( $\text{C}_4\text{AF}$ ). En el cemento portland ordinario sus respectivas cantidades usualmente son rangos de entre 45 y 60, 15 y 30, 6 y 12 y, 6 y 8.

Cuando el cemento portland se dispersa en agua, el sulfato de calcio y los compuestos de calcio empiezan a entrar en solución, y la fase líquida se satura rápidamente con varias especies iónicas. Como resultado de la interacción entre los iones de calcio, sulfato, aluminato e hidroxilo, a pocos minutos de la hidratación del cemento aparecen los cristales en forma de aguja de hidrato trisulfoaluminato de calcio, denominado etringita (Figura 2.10).

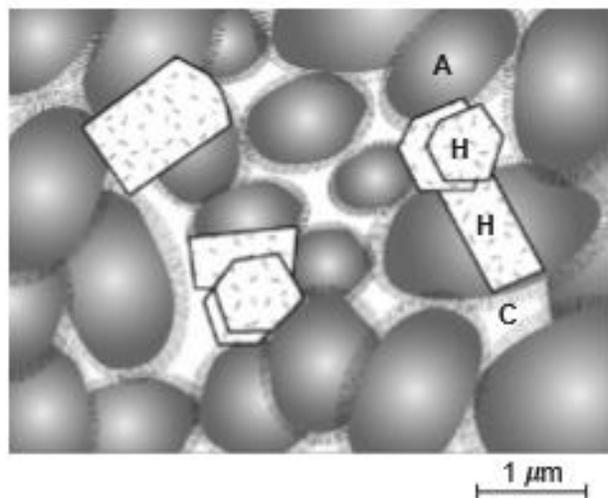


**Figura 2.10** Micrografía de cristales típicos hexagonales de monosulfato hidratado y cristales en forma de aguja formada por la mezcla en soluciones de sulfato y aluminato de calcio [33].

A pocas horas después, cristales prismáticos largos de hidróxido de calcio y pequeñas cantidades de cristales fibrosos de silicato de calcio hidratado empiezan a llenar los espacios vacíos ocupados anteriormente por el agua y la disolución de las partículas de cemento. Luego de algunos días, dependiendo de la relación sulfato/alúmina del cemento portland, la etringita puede volverse inestable y se descompondrá para formar un hidrato de monosulfoaluminato, que tiene una morfología de placa hexagonal. Esta morfología es también característica en el aluminato de calcio hidratado que se forman en las pastas de cemento portland tanto sub-sulfatado como con alto contenido de fase aluminato tricálcico ( $C_3A$ ).

Del modelo microestructural de la pasta de cemento hidratado mostrado en la figura 2.11, puede observarse que las diversas fases no están uniformemente

distribuidas ni son uniformes en tamaño y morfología. En los materiales sólidos, las heterogeneidades microestructurales pueden llevar a comprometer la resistencia y otras propiedades mecánicas relacionadas. Resulta importante remarcar que la evolución de la microestructura no es sólo consecuencia de los cambios químicos después de que el cemento entra en contacto con el agua, también ciertas propiedades reológicas de la pasta de cemento recién mezclada influyen en la microestructura de la pasta endurecida. Por ejemplo, las partículas anhidras del cemento tienen una tendencia a atraerse unas con otras y formar flóculos que atrapan grandes cantidades de agua provenientes de la mezcla. Un sistema de pasta de cemento altamente floculado produce la alteración del tamaño y forma de los poros y genera productos cristalinos de hidratación muy distintos que los obtenidos en un sistema bien disperso.



**Figura 2.11.** Modelo de una pasta de cemento correctamente hidratada [33].

La Figura 2.11 muestra un esquema de una pasta de cemento correctamente hidratada. “A” representa la agregación de partículas de C-S-H poco cristalinas que tienen dimensión coloidal (1 a 100 nm). El espaciamiento interparticular dentro de una agregación es de 0,5 a 3 nm (prom. 1,5 nm). “H” representa productos cristalinos hexagonales como el hidróxido de calcio (CH). “C” representa los huecos y cavidades capilares que existen cuando los espacios originalmente ocupados por el agua no son ocupados completamente por los productos de hidratación del cemento. El tamaño de los huecos capilares oscila entre 10 nm y 1  $\mu$ m, pero en pastas bien hidratadas con bajo contenido agua/cemento, son menores que 100 nm [33].

Los tipos, cantidades y características de las cuatro principales fases sólidas de la pasta de cemento que pueden observarse mediante el microscopio electrónico de barrido son los siguientes:

*Silicato de calcio hidratado:* La fase silicato de calcio hidratado, abreviada como C-S-H, constituye 50 a 60 por ciento el volumen de sólido en una pasta de cemento completamente hidratada y es, por lo tanto, la fase más importante ya que determina las propiedades de la pasta. Esta fase no posee una composición definida; la relación C/S varía entre 1,5 y 2 y el contenido de agua estructural posee una variación aún mayor. Morfológicamente, la fase C-S-H puede presentarse como fibras poco cristalinas o como red reticular. Debido a sus dimensiones coloidales y a su tendencia a agruparse, los cristales de C-S-H sólo se pueden observar con el microscopio electrónico. En literatura antigua, el material se refiere a menudo como gel C-S-H. La estructura cristalina interna de C-S-H también sigue estudiándose; anteriormente se suponía que se asemejaba a la tobermorita natural y es por eso que C-S-H se llamaba a veces gel de tobermorita.

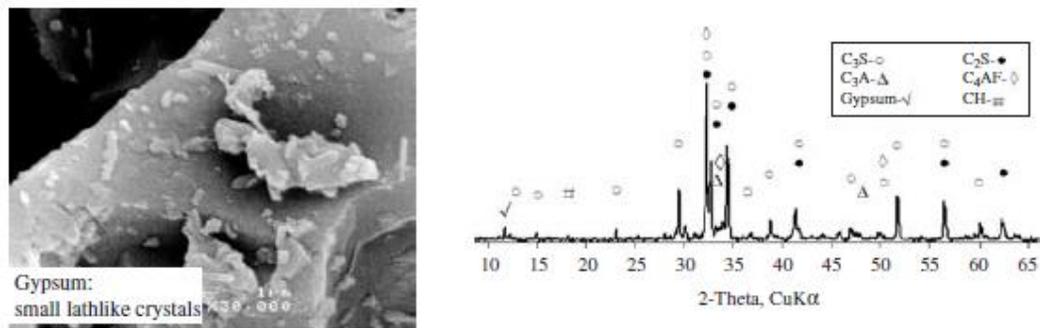
*Hidroxido de calcio:* Los cristales de hidróxido de calcio (también llamados portlandita) constituyen entre el 20 y 25 % del volumen de sólido en la pasta hidratada. En contraste con el C-S-H, el hidróxido de calcio es un compuesto de estequiometría definida. Tiende a formar grandes cristales con una morfología distintiva de prisma hexagonal. La morfología del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  puede ser indefinida o presentarse como grandes placas apiladas. Su topología puede verse afectada por el espacio disponible,

la temperatura de hidratación y las impurezas presentes en el sistema. En comparación con el C-S-H, el potencial de contribución del hidróxido de calcio a la resistencia del mortero está limitado debido a que presenta una superficie considerablemente baja.

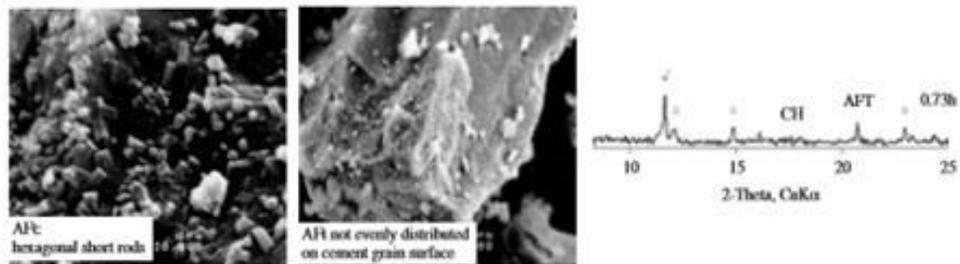
*Sulfoaluminato de calcio hidratado:* El sulfoaluminato de calcio hidratado ocupa desde un 15 a un 20 % del volumen sólido en la pasta hidratada. Como consecuencia de su bajo porcentaje, su influencia en las relaciones de microestructura-propiedad es menor. Ya se ha indicado que durante las primeras etapas de hidratación la relación de los iones sulfato/alúmina de la fase en solución favorece generalmente la formación de trisulfato hidratado,  $C_6AS_3H_{32}$  (etringita) que forma cristales prismáticos en forma de aguja. En pastas de cemento portland ordinario, la etringita eventualmente se transforma en el monosulfato hidratado,  $C_4ASH_{18}$ , que forma cristales de placas hexagonales. La presencia de monosulfato hidratado en el hormigón de cemento portland produce que el hormigón sea vulnerable al ataque por sulfato. Debe observarse que tanto la etringita como el monosulfato contienen pequeñas cantidades de hierro, que pueden sustituir a los iones de aluminio en la estructura cristalina.

*Granos de Clinker sin hidratar:* Dependiendo de la distribución de tamaño de partícula del cemento anhidro y del grado de hidratación, algunos granos de clinker no hidratados pueden encontrarse en la microestructura de pastas de cemento hidratadas, incluso mucho tiempo después de la hidratación. Como se ha indicado anteriormente, las partículas de clinker en el cemento portland moderno generalmente se ajustan al intervalo de tamaños de 1 a 50  $\mu\text{m}$ . Con el progreso del proceso de hidratación, las partículas más pequeñas se disuelven primero y desaparecen del sistema, entonces las partículas más grandes se vuelven más pequeñas. Debido al limitado espacio disponible entre las partículas, los productos de hidratación tienden a cristalizarse en las proximidades de las partículas de clinker, lo que produce la apariencia de una formación de recubrimiento alrededor de ellas. En edades posteriores, debido a la falta de espacio disponible, la hidratación in situ de partículas de clinker da lugar a la formación de un producto de hidratación muy denso, cuya morfología puede parecerse a la partícula de clinker original [33].

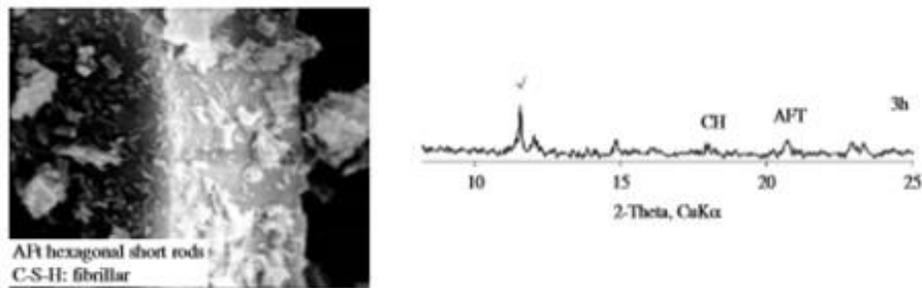
Las imágenes de difracción de rayos X (Figura 2.12) muestran la presencia de sustancias cristalinas en el cemento anhidro (Fig. 2.12.a) y la evolución de las muestras hidratadas a varias edades (Fig. 2.12.b a Fig. 2.12.f). En una edad de hidratación muy temprana, la fase etringita (AFt) comienza a formarse con el consumo de sulfato, que se detecta en la muestra a 0,73 h (Figura 2.12.b). La intensidad de los picos de la etringita decrece y el monosulfato aparece (AFm), como muestra el espécimen hidratado por 12,8 h (Figura 2.12.e) en comparación con la muestra 6,7 h (Figura 2.12.d). El C-S-H amorfo hidratado no puede ser detectado por las técnicas de XRD. El incremento del hidróxido de calcio en las muestras hidratadas se evidencia por un aumento de la intensidad relativa de los picos de los cristales de CH en los difractogramas [34].



a) t= 0 Cemento anhidro

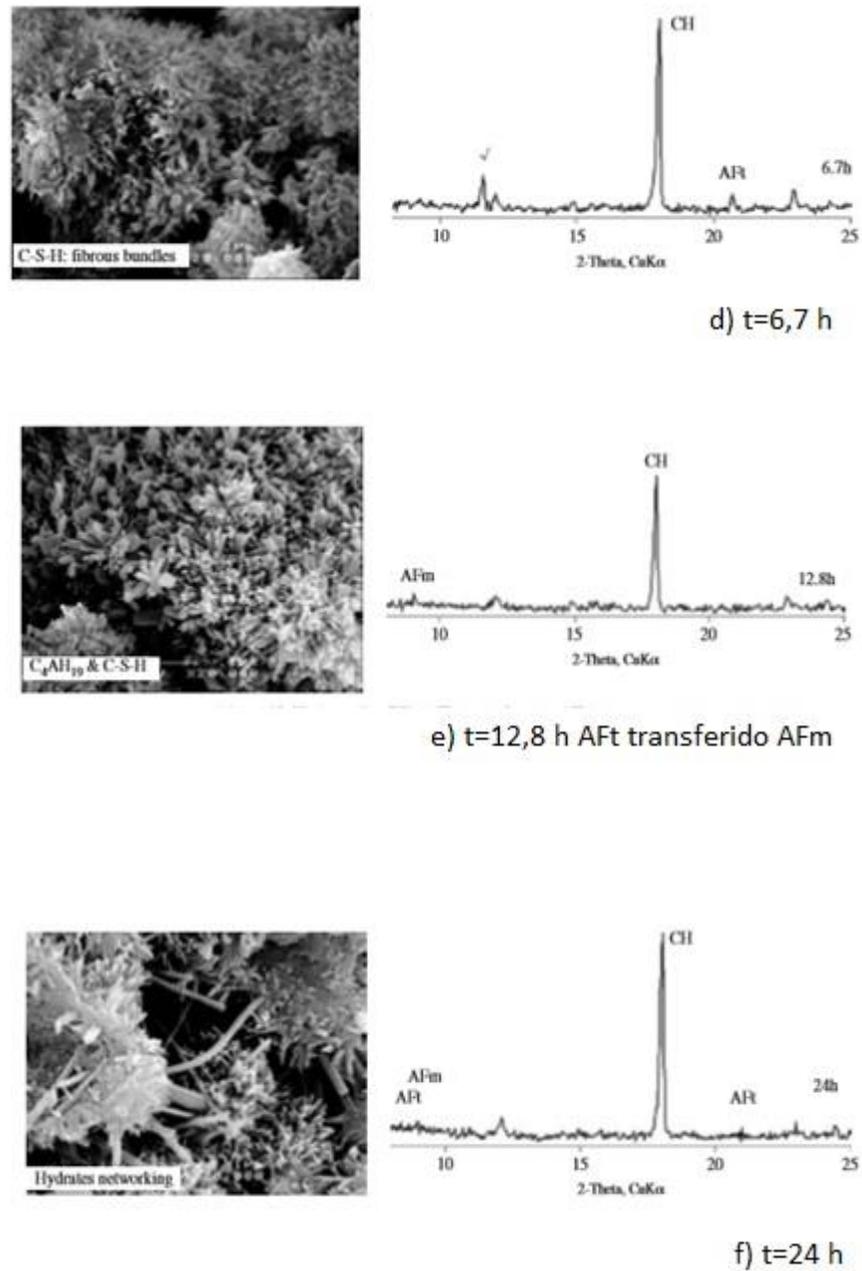


b) t=0,73 h rapida reacción C3A



c) t = 3 h

**Figura 2.12** Cemento y pastas hidratadas a las edades de 0, 0.73, 3, 16.7, 12.8 y 24 horas desde SEM y XRD. AFt: Trisulfoaluminato de calcio, AFm: Monosulfoaluminato de calcio, CH: Hidróxido de calcio, Gypsum, C<sub>4</sub>AF: Ferro aluminato tetracálcico, C<sub>2</sub>S y C<sub>3</sub>S: Silicato di y tricálcico, C<sub>3</sub>A: Aluminato tricálcico [34].



**Figura 2.12 (Continuación)** Cemento y pastas hidratadas a las edades de 0, 0.73, 3, 6.7, 12.8 y 24 horas desde SEM y XRD. AFt: Trisulfoaluminato de calcio, AFm: Monosulfoaluminato de calcio, CH: Hidróxido de calcio[34].

## 2.9 Referencias

- [1] McCusker L. B., Baerlocher C., 3<sup>rd</sup> Revised Edition, Zurich, Switzerland (2007).
- [2] Zhdanov, S.P., Molecular Sieves Zeolites I, Advances in Chemistry Series 101, American Chemical Society, Washington, DC, 20 (1971).
- [3] Barrer, R.M., Hydrothermal Chemistry of Zeolites, Academic Press, London, (1982).
- [4] Kacirek, H., Lechert, H., J.Phys.Chem. 80 (1976) 1291-1296.
- [5] Caullet P., Guth J.L., Hurtrez G., Wey R., Bull. Soc. Chim. Fr., 1(1981) 253-257.
- [6] Kerr G.T., J.Phys.Chem. 70 (1966) 1047-1050.
- [7] Kerr G.T., J.Phys.Chem. 72 (1968) 1385-1386.
- [8] Ciric J., J. Colloid. Interf. Sc. 2 (1968) 28.
- [9] Breck D.W., Flanigen E.M., Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, London (1968).
- [10] Meise, W., Schwochow, F.E., Molecular Sieves, Advances in Chemistry Series 121, American Chem. Soc., Washington D.C. ,169 (1973).
- [11] Patel, A.K., Sand, L.B. Molecular Sieves II, A.C.S, Symp. Series 40, American Chemical Society, Washington DC, 207.9 (1977).
- [12] Basaldella E.I., Paladino J.C., Solari M., Valle G.M. Appl. Catal., B 66 (2006) 186-191.
- [13] Basaldella E.I., Torres Sánchez R.M., Conconi M.S., Appl. Clay Sci., 42 (2009) 611-614.

- [14] Escardino A., Barba A., Sanchez E., Cantavella V., Br. Ceram. Trans., 98 (1999) 172-177.
- [15] Marcilly C., Revue de l'Institut Français du Pétrole, 39, (1984).
- [16] Jacobs, P.W.M., Tomkins, F.C. Chemistry of the solid state, Ed. W.E. Garner, London (1955).
- [17] Zhdanov, S.P., Samulevich, N.N. Proc. 5th Int. Conf. on Zeolites, Ed. L.V.C. Rees, Heyden, 75 (1980).
- [18] Kacirek H., Lechert H., J. Phys. Chem., 79 (1975) 1589-1593.
- [19] Freund E.F., J. Cryst. Growth, 34 (1976) 11-23.
- [20] Barrer, R.M., Mainwaring, D.E., J.Chem. Soc. Dalton, (1972) 1254-1259.
- [21] Rouet P., Tesis Doctoral, Mulhouse, (1984).
- [22] Domine D., Quobex J., Molecular Sieves, Society of the Chemical Industry, London, (1968) 78-84.
- [23] Hayhurst D.T., Sand L.B., Molecular Sieves II, Ed. Katzer, J.R., Am.Chem.Soc. Symp.Ser. 40 (1977) 219-232.
- [24] Basaldella E.I., Kikot A., Pereira E., Desarrollo de catalizadores para el proceso de craqueo catalítico en lecho fluidizado, Ediciones Técnicas INTEVEP, 84, 101 (1992).
- [25] Basaldella E.I., Tara J.C., Ind. Eng. Chem. Res., 32 (1993) 751-752.
- [26] Basaldella E.I., Tara J.C., Zeolites 15 (1995) 243-246.
- [27] Culfaz A., Sand L.B., Adv.Chem.Ser., 121 (1973) 140-151.
- [28] Erdem A., Sand L.B., J. Cat., 60 (1979) 241-256.

[29] Skoog, Holler, Nieman. Principios de análisis instrumental. Quinta edición. (2001) Mc Graw and Hill Madrid-España, Cap 21.

[30] Goldstein, J., Muldoon, J. Practical scanning electron microscopy. Electron and ion probe microanalysis”, (1977) Plenum Press.

[31] Skoog, Holler, Nieman. Principios de análisis instrumental. Quinta edición. (2001) Mc Graw and Hill Madrid-España, Cap 16.

[32] Ruthven D.M. (1984) Principles of Adsorption and Adsorption Process, John Wiley. New York.

[33] Kumar Mehta P., Monteiro Paulo J. M., “Concrete: Microstructure, Properties, and materials”, 3° Edición, The McGraw-Hill Companies, (2006), Cap. 2.

[34] Zongjin Li, Advance concrete technology, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, (2011), Cap. 2.

# **CAPÍTULO III**

# **MÉTODOS Y**

# **EQUIPAMIENTO**

### **3.1. Obtención de zeolita NaA a partir de cenizas volantes**

#### **3.1.1. Pretratamientos aplicados a las cenizas volantes**

En este trabajo de tesis se aplicaron un tratamiento de molienda y un tratamiento de fusión alcalina con diversos fundentes a alta temperatura para provocar la activación de las cenizas volantes antes de realizar la síntesis. También se estudiaron la combinación de los pretratamientos, la variación de los tiempos de residencia en la mufla y la variación de las temperaturas de activación. La descripción de todos los pretratamientos aplicados a las cenizas industriales puede observarse en la Tabla 3.1.

##### **a. Molienda**

Se empleó un molino oscilante del tipo Herzog HSM 100 (Figura 3.1), y se prepararon muestras para tiempos de molienda de 1, 5, 10, 30, 60 y 120 minutos. La molienda fue realizada en el Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica perteneciente a la Comisión de Investigaciones Científicas (CIC) de la provincia de Buenos Aires.

##### **b. Activación por fusión alcalina variando la cantidad y la naturaleza del fundente**

Las cenizas volantes fueron sometidas a calcinación a una temperatura constante de 800 °C durante 2 horas. Se utilizaron las siguientes relaciones en peso de fundente/cenizas:

- 50% y 75% de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Carlo Erba p.a.).

-25%, 30% y 50% de NaOH (Anedra).

-25% NaCl (Especialidades Químicas).



**Figura 3.1** Molino oscilante tipo Herzog HSM 100

### c. Pretratamientos combinados

Las cenizas con o sin tratamiento de molienda también fueron calcinadas a diferentes temperaturas y tiempos, con la incorporación de distintos fundentes. En algunos ensayos las muestras de cenizas fueron tratadas por ultrasonido utilizando el equipo descrito en el punto 3.3.3.

La estructura cristalina y la morfología del material de partida y de los sólidos obtenidos luego de cada pretratamiento fueron determinadas de acuerdo a los métodos de caracterización enunciados en el apartado 3.3.1 y 3.3.2, respectivamente.

#### 3.1.2. Síntesis hidrotérmica

La ceniza pretratada fue incorporada a la mezcla de activación formada por NaOH (Carlo Erba p.a.), agua ionizada y NaAlO<sub>2</sub> (Carlo Erba p.a. y Alum S.R.L.) contenida en un reactor de polipropileno de 250 ml. Una vez finalizado el reposo de 48 h, la síntesis conducente a la cristalización hidrotérmica se realizó en estufa a 100°C. En la figura 3.3 se muestra la estufa para realizar la cristalización hidrotérmica. Los reactores fueron equilibrados a la temperatura de reacción. Se tomaron muestras a distintos tiempos de reacción. Los sólidos obtenidos se lavaron y se secaron a 110 °C. En la tabla 3.1 y 3.2 se indican las diferentes reacciones y pretratamientos realizadas a la ceniza volante.



**Figura 3.2.** Mufla calefactora Marca Estigia, Modelo D1.



**Figura 3.3.** Estufa termoregurable marca Científica Central, Modelo CFE

**Tabla 3.1.** Pretratamientos realizados a las cenizas volantes y solución de activación.

Serie	Mues.	Pretratamiento							Solución de activación, g		
		Molien. [seg.]	Calcinación [h]			Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> [% p/p]	NaOH [% p/p]	NaCl [% p/p]	NaOH	H <sub>2</sub> O	NaAlO <sub>2</sub>
			800°C	830°C	850°C						
N°1	D7	-	2	-	-	50	0	0	3,56	87,6	1,2
	D8	-	2	-	-	50	0	0	1,78	87,6	1,2
	D9	-	2	-	-	50	0	0	3,56	87,6	0,9
	D10	-	2	-	-	50	0	0	3,56	87,6	1,5
	D11	-	2	-	-	50	0	0	5,34	87,6	1,2
	D12	-	2	-	-	50	0	0	3,56	131,4	1,2
	D13	-	2	-	-	50	0	0	3,56	43,8	1,2
	D14	-	2	-	-	50	0	0	3,56	153,3	1,2
	D15	-	-	-	-	0	0	0	3,56	87,6	1,2
	D16	-	2	-	-	0	0	0	3,56	87,6	1,2
N°2	D17	-	2	-	-	50	0	0	3,204	87,6	1,5
	D18	-	2	-	-	50	0	0	2,85	87,6	1,5
	D19	-	2	-	-	50	0	0	3,4	87,65	1,5
	D20	-	2	-	-	50	0	0	3,26	87,68	1,8
	D21	-	2	-	-	50	0	0	3,16	87,7	2
N°3	D22	60	-	-	-	0	0	0	3,56	87,6	1,2
	D23	300	-	-	-	0	0	0	3,56	87,6	1,2
	D24	600	-	-	-	0	0	0	3,56	87,6	1,2
	D25	3600	-	-	-	0	0	0	3,56	87,6	1,2
	D26	600	2	-	-	50	0	0	3,56	87,6	1,2
	D27	3600	2	-	-	50	0	0	3,56	87,6	1,2
	D28	3600	12	-	-	50	0	0	3,56	87,6	1,2

**Tabla 3.1 (Continuación).** Pretratamientos realizados a la ceniza volante y solución de activación.

Serie	Mues.	Pretratamiento							Solución de activación, g		
		Molien. [seg.]	Calcínación [hs]			Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> [% p/p]	NaOH [% p/p]	NaCl [% p/p]	NaOH	H <sub>2</sub> O	NaAlO <sub>2</sub>
			800 °C	830 °C	850 °C						
N° 4	D29	-	2	-	-	0	25	0	3,204	87,6	1,5
	D30	-	2	-	-	0	0	25	3,204	87,6	1,5
	D31	-	2	-	-	0	30	0	5,284	87,6	1,5
	D32	-	2	-	-	0	25	0	4,724	87,6	1,5
	D33	-	2	-	-	0	50	0	3,53	87,6	2,1
	D34	-	24	-	-	0	50	0	3,204	87,6	2,1
N°5	D41	-	12	-	-	50	0	0	3,53	87,6	2,1

Tabla 3.1 (Continuación) Pretratamientos realizados a las cenizas volantes.

Serie	Muestra	Pretratamiento						
		Molienda [seg]	Calcínación [hs]			Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> [% p/p]	NaOH [% p/p]	NaCl [% p/p]
			800 °C	830 °C	850 °C			
N°6	D60 (a)	-	(*)	-	-	50	0	0
	D60 (b)	-	0,5	-	-	50	0	0
	D60 (c)	-	1	-	-	50	0	0
	D60 (d)	-	2	-	-	50	0	0
	D60 (e)	-	4	-	-	50	0	0
	D60 (f)	-	12	-	-	50	0	0
N°7	D61 (a)	-	-	(*)	-	50	0	0
	D61 (b)	-	-	0,5	-	50	0	0
	D61 (c)	-	-	1	-	50	0	0
	D61 (d)	-	-	2	-	50	0	0
	D61 (e)	-	-	4	-	50	0	0
	D61 (f)	-	-	12	-	50	0	0
N°8	D63 (a)	-	-	-	(*)	50	0	0
	D63 (b)	-	-	-	0,5	50	0	0
	D63 (c)	-	-	-	1	50	0	0
	D63 (d)	-	-	-	2	50	0	0
	D63 (e)	-	-	-	4	50	0	0
	D63 (f)	-	-	-	12	50	0	0

(\*) Se extrae de la mufla cuando alcanza la temperatura de estudio.

**Figura 3.2** Descripción de las distintas series realizadas.

Serie	Descripción
N° 1	Se evalúa a partir de una reacción de referencia variar la concentración de los distintos componentes de la solución de activación.
N° 2	Se ajustan los componentes de la solución en función de los mayores porcentajes de conversión en la serie N° 1.
N° 3	Se estudian las muestras con pretratamiento de molienda.
N° 4	Se evalúa variar el fundente durante la calcinación.
N° 5	Se estudia la reacción aumentando el tiempo de calcinación.
N° 6	Se estudia el pretratamiento de calcinación a 800° C a diferentes tiempos.
N° 7	Se evalúa el pretratamiento de calcinación a 830° C a diferentes tiempos.
N° 8	Se estudia el pretratamiento de calcinación a 850° C a diferentes tiempos.

Las estructuras cristalinas y la morfología de los sólidos obtenidos a diferentes tiempos de reacción fueron determinadas de acuerdo a los métodos de caracterización enunciados en el apartado 3.3.1 y 3.3.2, respectivamente.

### 3.2 Remoción de catión pesado utilizando los sólidos sintetizados

#### 3.2.1 Ensayos de intercambio catiónico

El material zeolítico sintetizado que presentó mayor contenido de zeolita A fue probado como captor de  $\text{Cd}^{+2}$ . Para llevar a cabo el intercambio catiónico, se prepararon soluciones conteniendo  $40 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $135 \text{ mg.L}^{-1}$  y  $500 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Cd}^{+2}$  respectivamente. Estas concentraciones fueron seleccionadas por ser valores típicos en aguas levemente contaminadas.

Los intercambios catiónicos con las soluciones de  $\text{Cd}^{+2}$  se realizaron agregando en cada experimento 1 ó 3 gramos de material zeolítico obtenido a partir de la ceniza volante muestra D41, con el fin de evaluar la incidencia de la relación sólido/líquido en la reacción de intercambio. En todos los casos para estos ensayos de intercambio catiónico, se empleó 1 L de solución de  $\text{Cd}^{+2}$  (Biopack). Primeramente, se extrae una muestra de la concentración de  $\text{Cd}^{+2}$  inicial o de partida y luego en agitación se agrega la muestra y se van extrayendo muestras a diferentes tiempos.

Se tomaron muestras a diferentes tiempos. Estas muestras se filtraron, determinándose la concentración de  $\text{Cd}^{+2}$  en el líquido remanente por espectroscopía de absorción atómica (AA) de acuerdo a lo descrito en el punto 3.3.4. El ensayo se realizó tomando muestras hasta llegar a tiempos donde se observan valores inferiores al límite de detección por AA o hasta de constancia de la concentración del catión en la fase líquida.

Los ensayos realizados se detallan en la Tabla 3.3.

**Tabla 3.3.** Ensayos de intercambio catiónico con Cd<sup>+2</sup>

<b>Muestra</b>	<b>Material</b>	<b>Cantidad (g)</b>	<b>Concentración de solución de Cd<sup>+2</sup> (ppm)</b>
D50	D41	1	40
D51	D41	3	40
D52	D41	1	135
D53	D41	3	135
D72	D41	1	500
D73	D41	3	500

Los ensayos de activación por fusión alcalina, síntesis hidrotérmica y ensayo de intercambio catiónico fueron llevados a cabo en el Centro de Investigación y desarrollo en Ciencias Aplicadas (Cindeca) perteneciente a la Universidad Nacional de La Plata.

### 3.3. Técnicas de caracterización

Cuando se realiza un estudio sistemático en síntesis de zeolitas, es indispensable contar con la posibilidad de poder emplear un número importante de técnicas de caracterización que permiten identificar de manera precisa las propiedades estructurales, físicas y químicas de los materiales de partida y de zeolitas obtenidas. En este ítem se detallan los fundamentos para la aplicación de los métodos de caracterización empleados, mientras que luego se cita su aplicación para cada caso en particular.

#### 3.3.1 Análisis cristalográfico por difracción de rayos X (DRX)

Con el fin de identificar las fases cristalinas, se obtuvieron los difractogramas de rayos X de las cenizas industriales antes y después del pretratamiento, luego del envejecimiento y durante la síntesis a diferentes tiempos de reacción. Se utilizó un difractómetro Phillips 3020. Las condiciones de trabajo fueron 40 KV y 20 mA, radiación de Cu-K $\alpha$ , filtro de Ni. Los difractogramas se barrieron en un rango de  $2\theta$  entre 5° - 40°. Todas las muestras fueron analizadas por el método para sólidos en polvo. En la figura 3.4 se observa el equipo utilizado para el análisis que se encuentra en el Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas (Cindeca) de la Universidad Nacional de La Plata.

El análisis de los difractogramas realizados para obtener el grado de conversión en zeolita NaA de la muestra, se realizó considerando la intensidad de los picos de difracción, lo que permitió obtener información sobre la cantidad de zeolita NaA que se formaba en función del tiempo de reacción. Este cálculo se realizó comparando las intensidades de los picos característicos de la zeolita NaA con las de los picos correspondientes a una muestra patrón de zeolita NaA pura sintetizada en nuestro laboratorio a la cual se le asigna cristalinidad 100%. El porcentaje de conversión de la fase cristalina se calcula de la siguiente manera:

$$\% \text{ Conversión} = (\text{Intensidad del pico característico del sólido rico en zeolita A} / \text{intensidad del pico de la zeolita A pura}) * 100$$

Además, se utilizó el método Rietveld [1] para la determinación cuantitativa de los componentes cristalinos del producto obtenido. Se utilizó el programa FULLPROF [2]. Los datos cristalográficos usados para cada fase fueron extraídos de la literatura [3]. Para la obtención de los difractogramas se utilizó un equipo Phillips 3710. Las condiciones de trabajo fueron 40 KV y 30 mA, radiación de Cu-K $\alpha$ , filtro de Ni. Los difractogramas se barrieron en un rango de  $2\theta$  entre 5° - 40°. Todas las muestras fueron analizadas por el método para sólidos en polvo. En la figura 3.5 se observa el equipo utilizado para el análisis. El equipo pertenece al Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica perteneciente a la Comisión de Investigaciones Científicas (CIC) de la provincia de Buenos Aires.



**Figura 3.4.** Difractómetro de rayos X Phillips 3020



**Figura 3.5.** Difractómetro de rayos X Philips 3710.



**Figura 3.6.** Microscopio electrónico de barrido Phillips 505.



**Figura 3.7** Metalizador Balzers SCD 030.

### 3.3.2. Análisis morfológico por microscopía de barrido electrónico (SEM)

El tamaño y morfología de la ceniza volante, antes y luego de la calcinación, así como los sólidos antes y después de la síntesis se observaron por microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando un equipo Phillips 505. La preparación de las muestras, al no ser conductoras, consistió en realizar un depósito delgado de Au por el método de sputtering en un metalizador Balzers SCD 030. El espesor de la capa para el examen y análisis de características microestructurales de las muestras, osciló entre 150 y 200 Å. En las figuras 3.6 y 3.7 se muestran el microscopio y la metalizadora, respectivamente. El equipo se encuentra en el Centro de Investigación y desarrollo en Ciencias Aplicadas (Cindec) de la Universidad Nacional de La Plata.

### 3.3.3. Aplicación de ultrasonido

La destrucción de aglomerados y la separación de partículas se realizaron por el método ultrasónico. Se utilizó el equipo Modelo Sonicator SC-120 que se muestra en la figura 3.8. El equipo pertenece al Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas (Cindec) perteneciente a la Universidad Nacional de La Plata.

### 3.3.4. Espectroscopía de absorción atómica (AA)

Las concentraciones de  $\text{Cd}^{+2}$  en las soluciones líquidas remanentes del ensayo de intercambio catiónico y en los líquidos provenientes de los ensayos de lixiviación de los morteros, fueron determinadas utilizando un equipo Varian SpectrAA 240 cuya imagen se muestra en la Figura 3.9. Los

análisis se realizaron en llama óxido nitroso acetileno a una longitud de onda de 425.4 nm y un slit de 0.1 nm. El equipo se encuentra en el Centro de Investigación y desarrollo en Ciencias Aplicadas (Cindeca) de la Universidad Nacional de La Plata.



**Figura 3.8.** Equipo de ultrasonido.



**Figura 3.9** Equipo Varian SpectraAA 240.

### 3.3.5. Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)

Para determinar los grupos funcionales presentes en el sólido de partida (cenizas volantes) y en los materiales obtenidos luego de cada tratamiento se utilizó espectrometría infrarroja por transformada de Fourier. Los espectros de FT-IR se registraron con un equipo Shimadzu, Modelo IRAffinity-1. El equipo se puede observar en la figura 3.10.



**Figura 3.10** Equipo de FT-IR.

### 3.3.6 Determinación de superficie específica por humedad controlada

El procedimiento se realizó de la siguiente manera:

1. Se pesan 6 pesa filtros secos (en estufa a 80°C aproximadamente), durante 4 días.
2. Se pesa la muestra seca (en estufa a 80°C aproximadamente), durante 4 días (por triplicado).
3. Se coloca en los pesa filtros las muestras y se registra el valor de la pesada.
4. Se colocan las muestras en un deshidratador con humedad relativa controlada a 70%. (Sal utilizada es  $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )
5. Se realizan pesadas periódicas hasta obtener valores de pesada que se repitan (punto de equilibrio).
6. En este caso se realizaron pesadas a los 3, 9, 15 y 20, días.

Para determinar el área superficial  $S$  se utiliza la expresión  $S = N_m M^{-1} L \omega$ , donde  $L$  es el número de Avogadro ( $6.02 \times 10^{23}$ ),  $M$  es el peso molecular del agua (gramo por mol) y  $\omega$  es el área de la sección transversal de la molécula ( $10.8 \times 10^{-20} \text{ m}^2$  para molécula de agua). Si  $N_m$  es expresado en gramos de adsorbato (agua) por gramo de sólido, el área superficial  $S$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) es estimado en  $S = 3612 N_m$ .

## 3.4. Inmovilización de cationes contaminantes en morteros a base de cemento portland

### 3.4.1. Diseño de los morteros y las pastas de cemento

La primera serie de morteros fue elaborada con el fin de determinar la evolución de las propiedades fisicomecánicas en función de los niveles de reemplazo de cemento por cenizas volantes o por sólido zeolitizado.

El mortero se formuló con una relación agua/cemento de 0,40 y una relación cemento/arena 1:3 en peso. Para la preparación de dicha serie se utilizó cemento portland CPN50, arena oriental (tamiz N° 8) y un aditivo plastificante. En primer lugar, los morteros se elaboraron con 5, 10 y 20% de material zeolítico (ZCV5, ZCV10 y ZCV20) correspondiente a la muestra D41 en reemplazo de cemento y luego comparativamente se prepararon morteros con 5, 10 y 20% de cenizas volantes (CV5, CV10 y CV20) también utilizadas en reemplazo del cemento, Tabla 3.4. Las probetas formuladas y elaboradas fueron sometidas a los ensayos fisicomecánicos descritos en el apartado 3.4.2.

**Tabla 3.4** Cantidad de cemento reemplazada en los morteros.

<b>Mortero</b>	<b>Material</b>	<b>Cantidad reemplazada (%p/p)</b>
P	Cemento	-
CV5	Ceniza Volante	5
CV10	Ceniza Volante	10
CV20	Ceniza Volante	20
ZCV5	Cen. Vol. Zeo. (D41)	5
ZCV10	Cen. Vol. Zeo. (D41)	10
ZCV20	Cen. Vol. Zeo. (D41)	20

Luego de determinar las propiedades fisicomecánicas de las probetas mencionadas en el párrafo anterior, se seleccionó el nivel óptimo de reemplazo de cemento por sólido zeolitizado. Definimos como nivel óptimo de reemplazo a la cantidad máxima de sólido zeolitido que admite el cemento sin comprometer los valores tecnológicamente aceptables de las propiedades mecánicas.

Con el fin de establecer si la incorporación de sólido zeolitizado contaminado con cationes pesados en las formulaciones de matrices cementíceas resulta una metodología efectiva para la inmovilización de cationes pesados, se preparó una serie de pastas. De acuerdo a los resultados obtenidos en la serie anterior, se seleccionó como reemplazo óptimo un 10% en peso de cemento. Se utilizó cemento pórtland CPN50, relación agua/cemento 0,40 y material rico en zeolita NaA intercambiado con  $Cd^{+2}$ , Tabla 3.5. La zeolita intercambiada con  $Cd^{+2}$  se obtuvo luego del proceso de intercambio catiónico utilizando 3 gramos de la muestra de ceniza volante D41 y una solución  $130\text{ mg/L}^{-1}$  de  $Cd^{+2}$ .

**Tabla 3.5** Resumen de las pastas elaboradas.

Pasta	Material	Cantidad reemplazada (p/p)
PR	Cemento	-
PZCV	Cen. Vol. Zeo.	10
PCdZCV	Cd-ZeoCV-200	10

En la primer y segunda serie elaborada se confecciono un patrón sin la adición mineral.

Las mezclas se realizaron en una mezcladora marca Cosacov N°100 (Figura 3.11).

En el diseño de los morteros se contempló la fluidez de la mezcla. Para la determinación de la consistencia (fluidez) se realizaron ensayos de asentamiento empleando un cono metálico de 150 mm de altura (con las mismas proporciones geométricas que el cono de Abrams). El ensayo consistió en colocar el cono en una superficie lisa, con la abertura más pequeña hacia arriba, llenándolo con la mezcla en tres capas (Figura 3.12). Cada capa se apisona 25 veces con una varilla de acero, luego se levanta lentamente el cono. La disminución de altura en la parte superior se denomina asentamiento.

Posteriormente, se elaboraron dos tipos de morteros: prismas de 40 x 40 x 160 mm<sup>3</sup> de tamaño para las mediciones de flexión y compresión (Figura 3.13), y prismas de 30 x 30 x 220 mm<sup>3</sup> (Figura 3.14) para evaluar la contracción por secado. Los moldes se untaron con aceite mineral en su interior.

Finalmente se confecciono una serie de pastas en moldes de 30x30x220 mm<sup>3</sup> para los ensayos de lixiviación.

Los morteros fueron compactados por vibración externa, se seleccionó el tiempo de vibración de acuerdo con el valor medido de asentamiento.

La elaboración de los morteros y pastas de cemento fueron realizados en el Laboratorio de Entrenamiento Multidisciplinario para la

Investigación Tecnológica (Lemit) perteneciente a la Comisión de Investigaciones Científicas (CIC) de la provincia de Buenos Aires.

Se evaluaron la resistencia a la compresión y la flexión, así como la contracción por secado con el fin de determinar la influencia de las adiciones sobre las propiedades mecánicas de los morteros diseñados.

Todos los experimentos se realizaron por triplicado y fueron promediados.

Las muestras fueron extraídas de los moldes después de 1 día de secado. Para los ensayos de flexión y compresión, los morteros fueron colocados en agua por 7, 28 y 90 días para realizar el curado de las mismas a una temperatura de 20°C. Se procuró asegurar el contacto de todas sus caras con el agua. El volumen de agua de curado fue 4/1 veces con respecto al de las probetas. Las probetas se retiraron 15 minutos antes de realizar el ensayo de flexión.



**Figura 3.11** Mezcladora marca Cosacov.



**Figura 3.12** Cono metálico de 150 mm de altura.



**Figura 3.13** Molde para morteros de 40 x 40 x 160 mm<sup>3</sup> de tamaño.



**Figura 3.14.** Molde para mortero de 30 x 30 x 220 mm<sup>3</sup>.



**Figura 3.15** Equipo Amsler, tipo 1033.

### **3.4.2. Evaluación de las propiedades mecánicas**

#### **3.4.2.1. Resistencia a la flexión**

El procedimiento se llevó a cabo según la norma IRAM 1622. De acuerdo al procedimiento, las probetas fueron dispuestas en el equipo marca Amsler, tipo 1033, el cual se muestra en la figura 3.15 y acomodadas cuidadosamente en la parte central. La carga  $P$  se aumentó progresivamente  $5 \text{ Kg.s}^{-1} \pm 1 \text{ Kg.s}^{-1}$  hasta que se produjo la rotura. Luego se determinó la carga total indicada en el equipo.

#### **3.4.2.2. Resistencia a la compresión**

Este procedimiento también se llevó a cabo según la norma IRAM 1622 y el equipo empleado fue el mismo en el cual se realizó el ensayo a flexión (Equipo marca Amsler, Tipo 1033). Luego del ensayo de flexión se obtuvieron dos mitades del prisma, las cuales fueron utilizadas para realizar el ensayo. Las dos mitades se conservaron húmedas hasta el momento del ensayo. Se colocaron las placas de apoyo centradas en el equipo de alineación, quedando un borde de 1 cm libre, y la probeta en el dispositivo de ensayo a la compresión. La carga se aumentó a una velocidad que permitió un incremento de tensión entre  $10 \text{ Kg.cm}^{-2}$  a  $20 \text{ Kg.cm}^{-2}$  por segundo. La duración del ensayo fue de 10 segundos para cada ensayo.

### 3.4.2.3. Contracción por secado

Para este ensayo los morteros fueron curados en agua a 23°C durante 8 días y luego fueron expuestas al aire en una habitación (22°C y 55% de humedad relativa) durante 6 meses. Durante ese tiempo se realizaron las mediciones de los morteros en el comparador de longitud para así determinar la variación de longitud del mortero. Para las determinaciones de las medidas se empleó un indicador digital marca Schwyz, el cual se muestra en la figura 3.16.

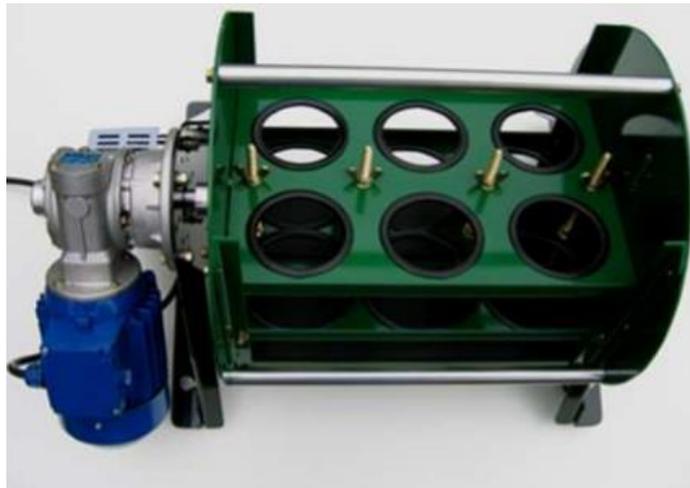


**Figura 3.16** Comparador de longitud.

### 3.4.3 Ensayos de lixiviación

Sobre las pastas diseñadas se realizaron pruebas de lixiviación utilizando un método estándar (método 1311, USA EPA) [4]. La solución de extracción se preparó utilizando 5,7 cm<sup>3</sup> de CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OOH glacial disuelto en agua destilada hasta 1 L de volumen. Los morteros elaborados con material zeolítico obtenido a partir de la ceniza volante, ambos con Cd<sup>+2</sup> incorporado, se molieron y la fracción <1 mm. Los ensayos de lixiviación fueron realizados en la Universidad Tecnológica Nacional y el Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas (Cindec) perteneciente a la Universidad Nacional de La Plata (UNLP).

Las muestras se pusieron en contacto con el fluido de extracción y se transfirieron a un recipiente de vidrio. Posteriormente se sometieron a agitación en un agitador rotatorio a 30 rpm durante 18 h. (Fig. 3.17). El líquido obtenido luego de 18 h, fue sometido a ensayo por AA para la determinación del lixiviado de Cd<sup>+2</sup>.



**Figura 3.17** Equipo empleado para el ensayo de lixiviación.

## 2.5 Referencias

- [1] Rietveld, H. M., J. Appl. Crystal, 2 (1969) 65-71.
- [2] Rodriguez-Carvajal J., XV Congress of the IUCr, Toulouse, France, 127, (1990).
- [3] Breck D.W. Zeolite molecular sieves, Wiley, New York, (1974).
- [4] US EPA, Method 1311. Toxicity characteristic leaching procedure, US Environmental Protection Agency, (1992) Washington, D.C., U.S.A.
- [5] Elena Basaldella, Tesis presentada para Doctor en Ingenieria, Universidad Nacional de La Plata; (2001).
- [6] M. Gonzalez, Tesis presentada para Doctor en Ingenieria, Universidad Nacional de La Plata (2015).

**CAPÍTULO IV**

**ESTUDIO DE DIFERENTES  
PRETRATAMIENTOS Y  
VARIABLES DE SÍNTESIS  
CONDUCENTES A LA  
OBTENCIÓN DE ZEOLITA  
NaA A PARTIR DE CENIZAS  
VOLANTES**

#### **4. Estudio de diferentes pretratamientos y variables de síntesis conducentes a la obtención de zeolita NaA a partir de cenizas volantes**

En este capítulo se presentan y se discuten aspectos referidos a la optimización del proceso de obtención de la estructura zeolítica tipo NaA. Se aborda el estudio de la conveniencia de utilizar el pretratamiento por fusión alcalina a diferentes temperaturas y tiempos de calcinación, determinando paralelamente el tipo y la cantidad de fundente necesario para modificar la reactividad de la ceniza volante. Se evalúa también la incidencia del pretratamiento por molienda en la modificación de los parámetros cristalinos. Además, se estudian la composición óptima del batch de síntesis y la incorporación adicional de  $\text{NaAlO}_2$  y  $\text{NaOH}$  para lograr el mayor rendimiento en la síntesis expresado como porcentaje de zeolita NaA.

La transformación de las fases cristalinas producida en el sólido original (cenizas volantes) hasta la obtención del sólido rico en zeolita A se estudia a través de diferentes técnicas, tales como DRX, método Rietveld, FTIR y SEM.

##### **4.1 Caracterización de la ceniza volante**

Con el objetivo de determinar la composición química porcentual general y las cantidades de  $\text{SiO}_2$  y de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presentes en las cenizas volantes, se realizó un análisis químico por EDX. Los resultados de este análisis se detallan en la tabla 4.1.

**Tabla 4.1** Composición porcentual de las cenizas volantes.

<b>Elemento</b>	<b>% Peso</b>
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,77
<b>MgO</b>	1,57
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	27,41
<b>SiO<sub>2</sub></b>	62,83
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,67
<b>CaO</b>	1,8
<b>TiO<sub>2</sub></b>	1,38
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3,50

Del análisis de los resultados obtenidos surge que las cenizas volantes están compuestas mayoritariamente por  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , aproximadamente en un 90%, por lo cual, resulta viable su utilización como fuente de sílice y alúmina para la síntesis de fases zeolíticas de interés tecnológico como lo es la zeolita tipo NaA.

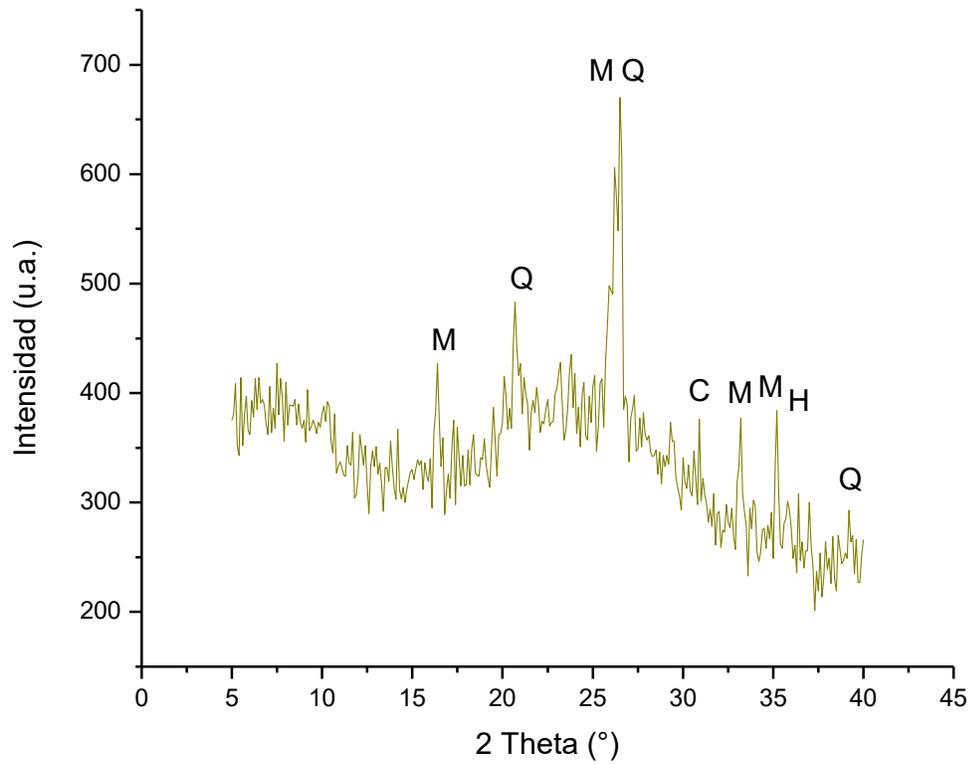
#### **4.1.1. Determinación de las fases cristalinas**

Las muestras de partida se analizaron como se describió en 3.3.1. En el difractograma de la ceniza volante (Figura 4.1) se observa en  $2\theta = 26.5^\circ$  un pico de elevada intensidad, el cual, de acuerdo al método Rietveld, corresponde al cuarzo (pdf No. 46-1045). También se encuentran presentes otras fases cristalinas características de estos sólidos, tales como hematita (pdf No. 73-0603) y mullita (pdf No. 79-1457).

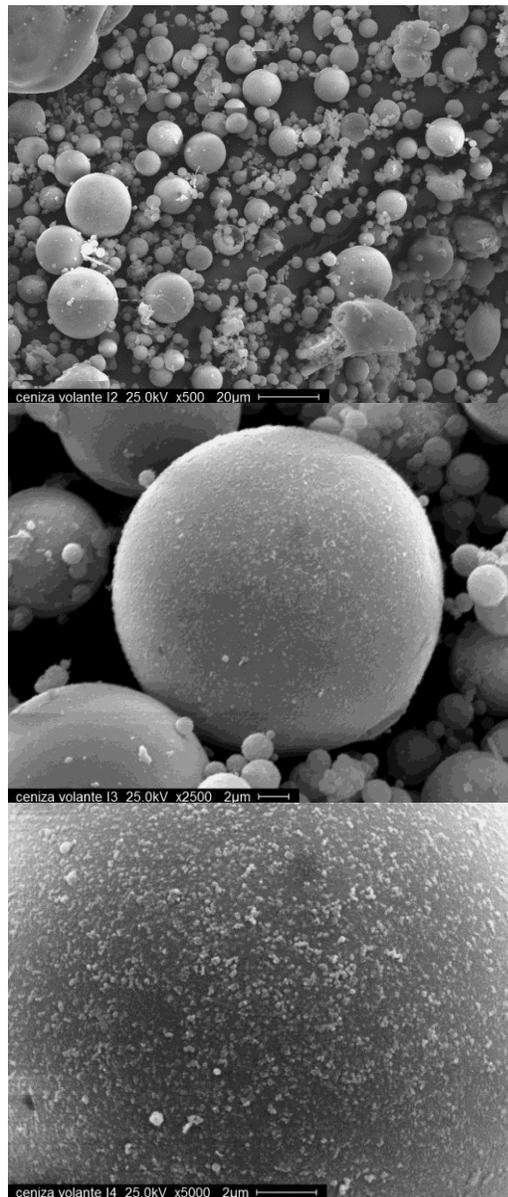
Los resultados cuali y cuantitativos obtenidos utilizando el método Rietveld evidenciaron 17,2% p/p de mullita ( $\text{Al}_{4.52}\text{Si}_{1.48}\text{O}_{9.74}$ ), 5,5%p/p de cuarzo( $\text{SiO}_2$ ), 1,5% p/p de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), 1,6% p/p calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) y un 74.2%p/p correspondiente a la fase amorfa.

#### **4.1.2 Morfología y tamaño de las partículas de la ceniza volante**

De acuerdo a las imágenes SEM (Figura 4.2) las muestras de cenizas volantes están formadas mayoritariamente por partículas de forma esférica cuyo diámetro varía entre  $1 \mu\text{m}$  y  $20 \mu\text{m}$  [1]. También se observaron en menor cantidad partículas de forma y tamaño irregular.



**Figura 4.1.** Diagrama de difracción de rayos X de las cenizas volantes. M: Mullita, C: Calcita, Q: Cuarzo y H: Hematita.



**Figura 4.2.** Morfología de las cenizas volantes. Imágenes SEM de: a) muestra a 500X. b) Partícula esférica a 2500X. c) Acercamiento sobre la superficie de la partícula (5000X)

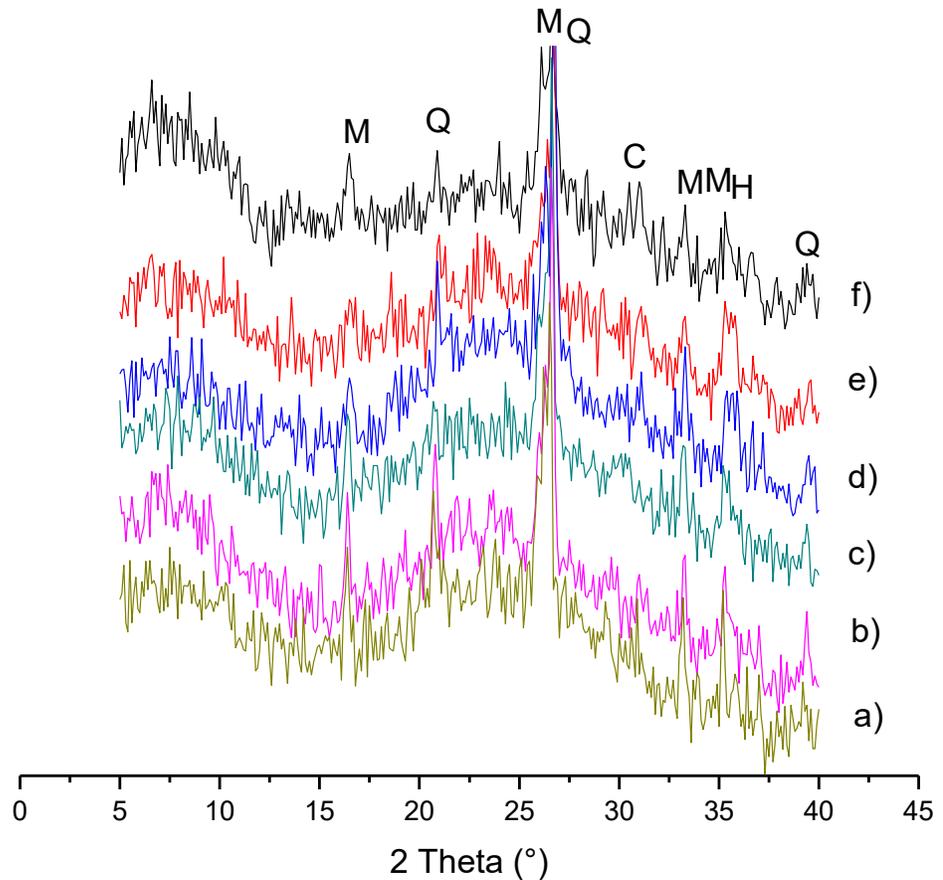
## **4.2 Pretratamientos**

Como ya se mencionó en el punto 3.1.1, en este trabajo de tesis se estudiaron diversos tratamientos que fueron aplicados antes de la síntesis con el fin de provocar la activación de las cenizas volantes. Se estudió la influencia de la aplicación de molienda y/o fusión alcalina sobre la reactividad de las cenizas. Las variables bajo estudio fueron los tiempos de residencia en el molino, la temperatura y el tiempo de calcinación en la mufla y el tipo de fundente. Adicionalmente, se realizó el análisis de la combinación de los pretratamientos citados.

### **4.2.1 Influencia del tiempo de molienda**

En la Fig. 4.3 se muestran los diagramas de DRX correspondientes a la ceniza volante original (Fig. 4.3.a) y a las cenizas volantes después de 60 (Fig. 4.3.b, muestra D22), 300 (Fig. 4.3.c, muestra D23), 600 (Fig. 4.3.d, muestra D24) y 3600 s (Fig. 4.3.e, muestra D25) de molienda.

Analizando los resultados obtenidos por difracción de rayos X se puede afirmar que la aplicación de tiempos cortos de molienda (Fig. 4.3.b, muestra D22; Fig. 4.3.c, muestra D23; Fig. 4.3.d, muestra D24) no altera la estructura cristalina de la ceniza (Fig. 4.3.a).



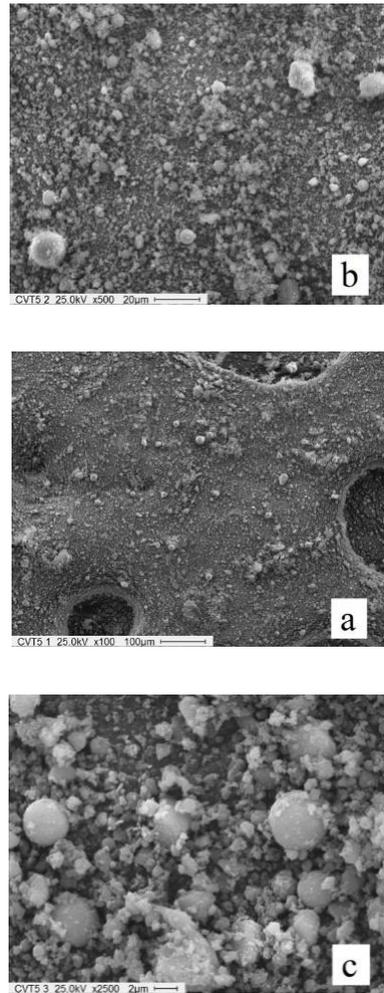
**Figura 4.3** Diagramas de difracción de rayos X correspondientes a la ceniza volante tratada por molienda: a) ceniza volante original. b) cenizas volantes después de 60 s de molienda. c) cenizas volantes después de 300 s de molienda. d) cenizas volantes después de 600 s de molienda. e) cenizas volantes después de 3600 s de molienda. f) Ceniza después de 7200 s de molienda. M: Mullita, C: calcita, Q: Cuarzo y H: Hematita.

Sin embargo, se notaron algunos cambios cuando se aumentó el tiempo de molienda. El diagrama de difracción obtenido después de 3600 s de molienda (Fig. 4.3.e, muestra D25) claramente muestra la reducción en altura de los picos de difracción principales correspondiente a las fases minerales originalmente presentes en la ceniza, como hematita, cuarzo y mullita, es decir, se produjo una pérdida de cristalinidad, asociada con la reducción de tamaño y la modificación de la forma de partícula [2]. Asimismo, se observó la expansión de los picos de difracción de cuarzo y mullita. Este fenómeno fue relacionado recientemente con la conformación de partículas nanocristalinas por molienda [3]. En este caso, no se observó la aparición de nuevas fases cristalinas.

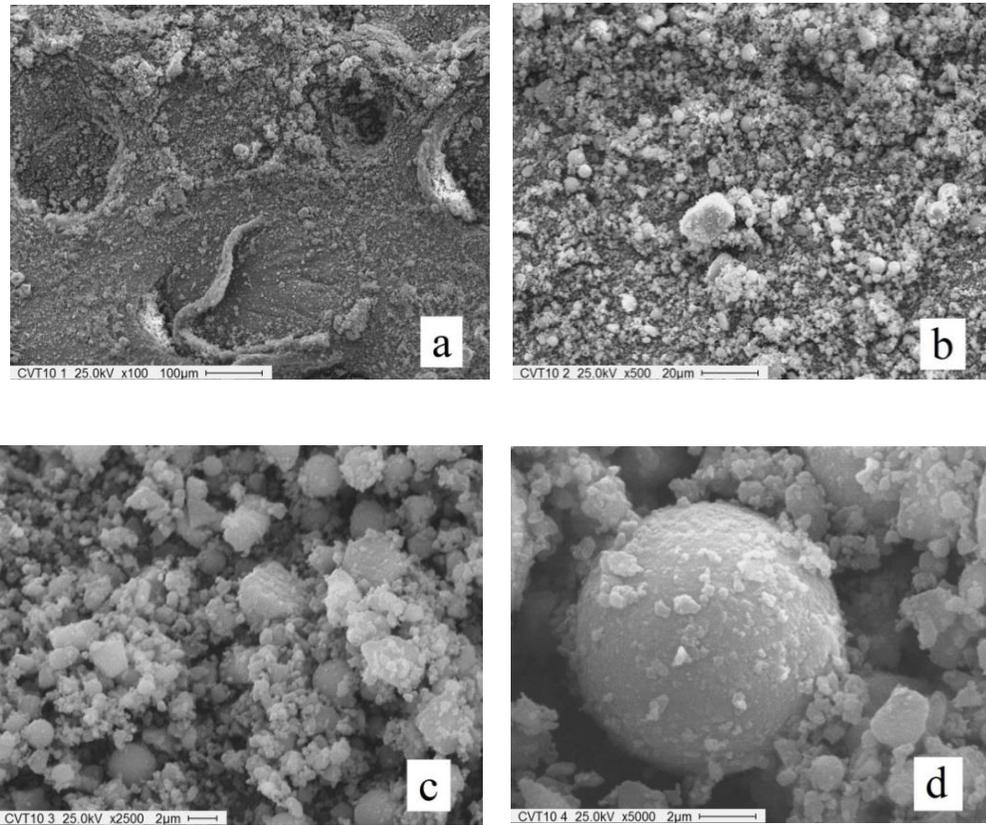
Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en trabajos anteriores [4,5] un mayor tiempo de molienda podría mejorar la reactividad de la ceniza hacia la formación de zeolita, a pesar del aumento de la contaminación de la muestra debido al Fe proveniente de la atrición de los cilindros del molino. En este estudio, el tiempo máximo de molienda utilizado fue de 3600 s.

Las Figuras 4.4 a 4.7 muestran las imágenes SEM de las cenizas molidas a diferentes tiempos de residencia en el molino. Puede apreciarse en las distintas imágenes SEM que la muestra se destruye progresivamente a medida que se incrementa el tiempo de molienda. Según puede observarse en las Figuras 4.4, 4.5 y 4.6, para los tratamientos con cortos tiempos de molienda (300, 600 y 1800 s, respectivamente) permanecen aún algunas partículas esféricas de cenizas de alrededor  $2 \mu\text{m}$  de diámetro que conservan su morfología. Sin embargo, su aspecto superficial es diferente al que presentan las partículas de cenizas sin tratamiento, ya que sobre la superficie externa de las cenizas molidas se puede observar elevada rugosidad y fragmentos adheridos de tamaño nanométrico (Figuras 4.4.c, 4.5.d y 4.6.b). Particularmente, en la molienda por 60 minutos se pudo observar que las

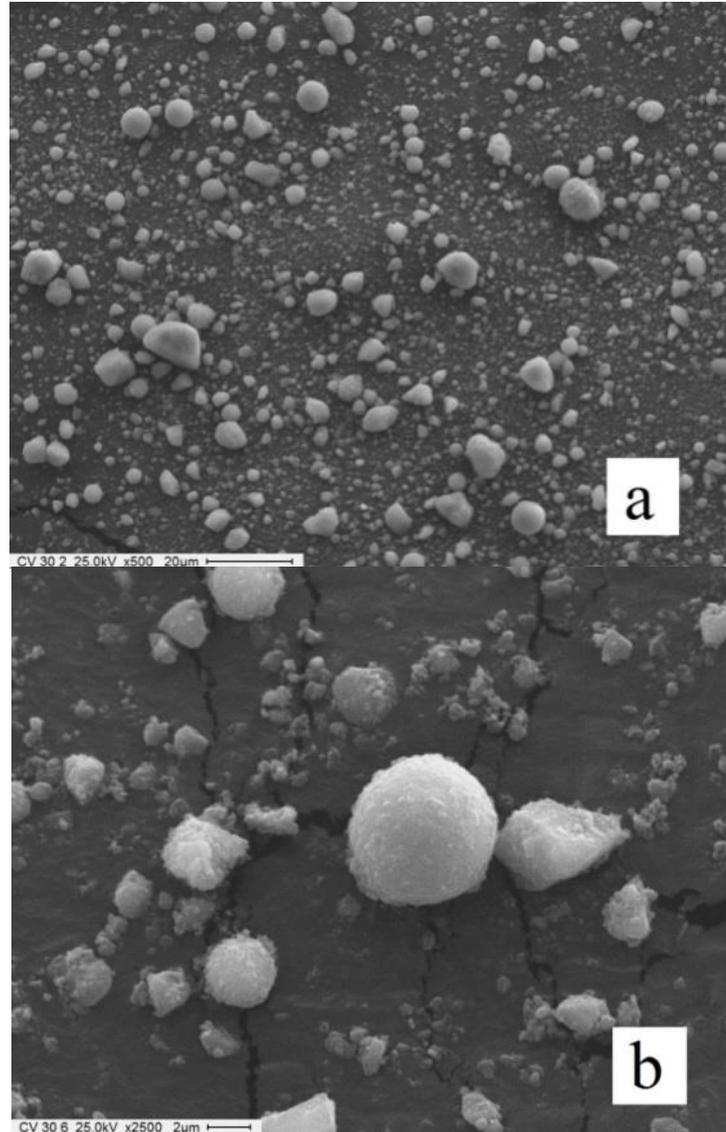
esferas fueron totalmente destruidas para formar material aglomerado de 2  $\mu$  m (Figura 4.7).



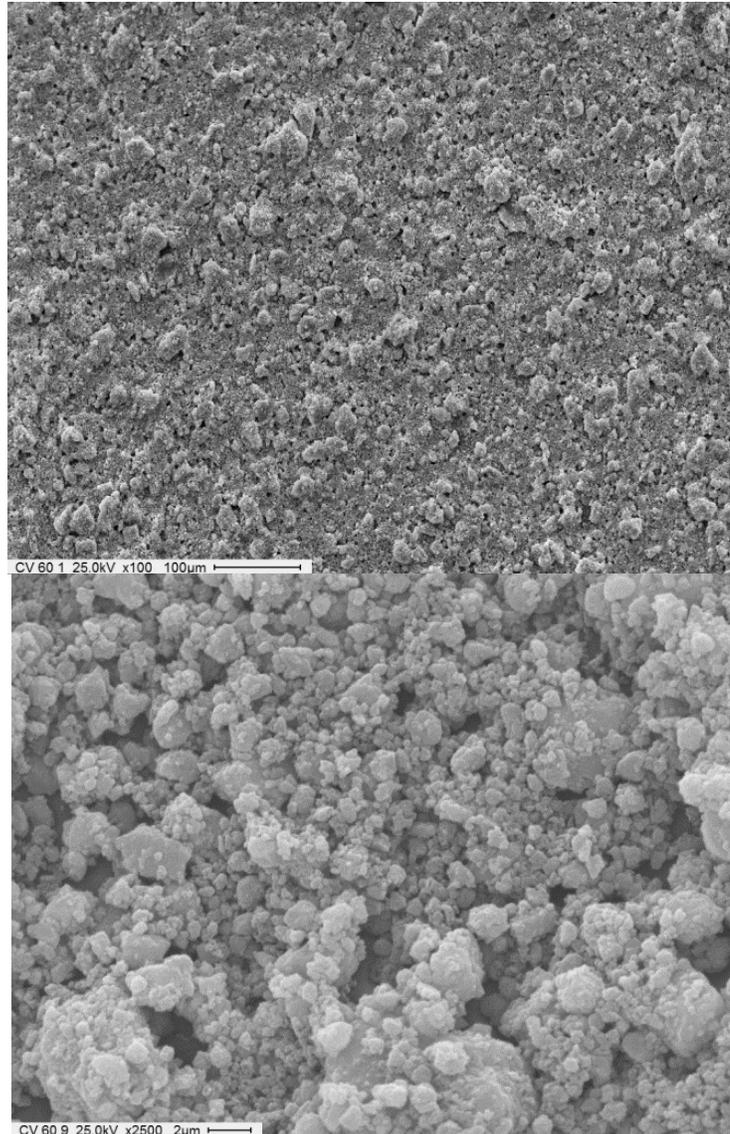
**Figura 4.4** Micrografía SEM de la ceniza volante molida por 300 segundos (muestra D23). a) magnificación 100X. b) magnificación a 500X. c) magnificación a 2500X.



**Figura 4.5** Micrografía SEM de la ceniza volante molida a 600 segundos (muestra D24). a) magnificación 100X. b) magnificación 500X. c) magnificación 2500X. d) magnificación 5000X.



**Figura 4.6** Micrografías SEM de la ceniza volante molida por 1800 segundos.  
a) muestra a 500X. b) muestra a 2500X.

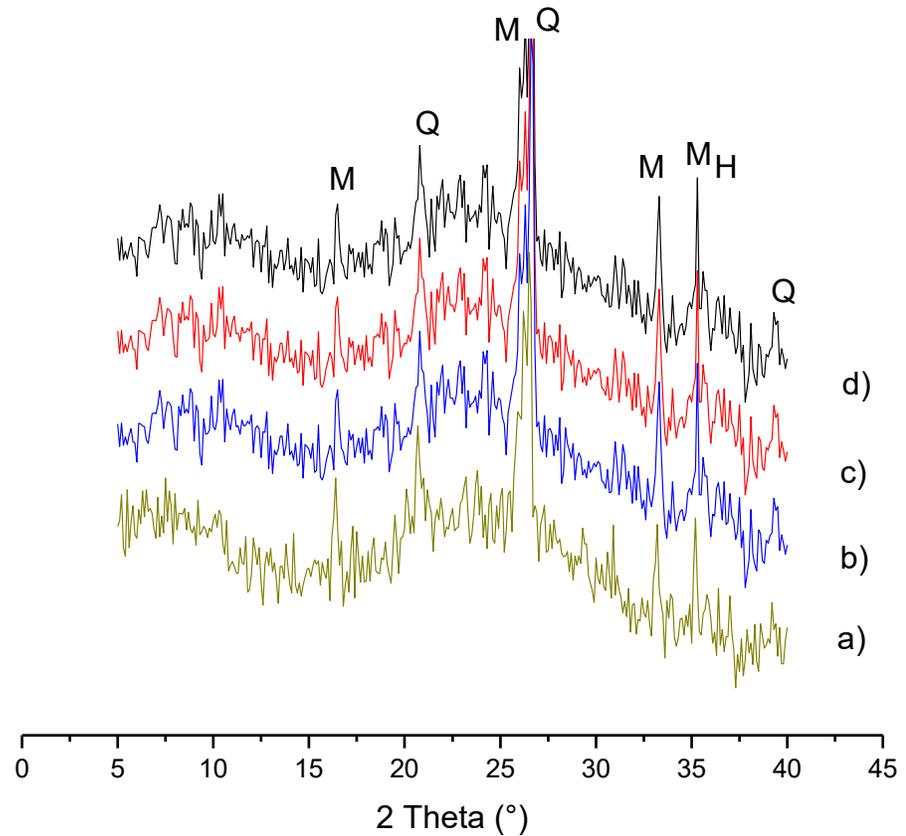


**Figura 4.7.** Micrografías SEM de la ceniza volante molida por 3600 segundos (muestra D25) sometido a ultrasonido. a) magnificación 100X. b) magnificación 2500X.

En la muestra que fue sometida a 3600 s de molienda (Figuras 4.7) no se observaron las típicas partículas de forma esférica, aún cuando la muestra fue sometida a un tratamiento por ultrasonido para obtener un elevado grado de dispersión de las partículas. Para este tiempo de molienda se puede inferir que la reducción de tamaño y la modificación de la forma de partícula podrían estar asociadas a la pérdida de cristalinidad evidenciada en los resultados de los análisis por difracción de rayos X.

#### **4.2.2 Influencia de la temperatura y del tiempo de calcinación**

Los diagramas de difracción de las cenizas sólo calcinadas por 2 h a 800°C, 830°C y 850°C (muestra D60(d), D61(d) y D63(d) respectivamente) mostrados en la Figura 4.8 no indicaron ningún cambio con respecto a la estructura original de las cenizas.

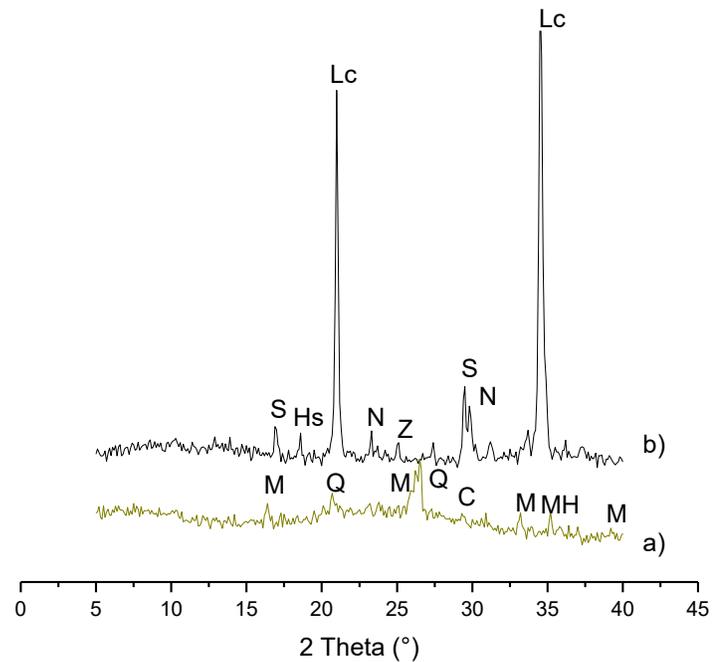


**Figura 4.8** Influencia del pretratamiento de calcinación. a) Ceniza volante, b) luego de 2 horas de calcinación a 800°C sin fundente, c) luego de 2 horas de calcinación a 830°C sin fundente y d) luego de 2 horas de calcinación a 850°C sin fundente. M: Mullita, Q: Cuarzo y H: Hematita.

#### **4.2.3 Pretratamiento por fusión alcalina: mezclas de ceniza/carbonato de sodio al 50% en peso, calcinadas a 800 °C.**

De acuerdo al análisis de los resultados de la difracción de rayos X, la calcinación a 800 °C de mezclas de ceniza/carbonato de sodio al 50% en peso, produjo cambios importantes en la estructura de la ceniza. La Figura 4.9 compara los diagramas de difracción de rayos X de la ceniza volante original y del sólido obtenido luego de 2 h de calentamiento con carbonato de sodio con una relación cenizas/carbonato; 1/1.

Como puede observarse las intensidades máximas de rayos X correspondientes a mullita y cuarzo originalmente presente en las cenizas volantes (Fig. 4.9.a) desaparecieron completamente después de la etapa de fusión alcalina. Usando el espectro (a) como referencia, después del tratamiento de fusión alcalina aparecieron para todos los tiempos estudiados nuevas fases identificadas como aluminosilicatos cristalinos junto con una sustancial fracción amorfa. Las principales fases cristalinas detectadas fueron polimorfos de  $\text{NaAlSiO}_4$  identificados por el pdf 19-1176, atribuido a nefelina ( $2\theta = 17.7, 20.4, 20.6, 21.1, 23.2, 23.5, 27.3, 29.3, 29.7, 31.0, 33.8, 34.9, 36.0, 36.9, \dots$ ) y el pdf 11-0221 atribuido a low carneigieita ( $2\theta = 21.0, 24.3, 34.6, 40.8, 42.7, \dots$ ).



**Figura 4.9** Diagrama de difracción de rayos X de cenizas calcinadas a 800 °C por 2 h con 50% p/p Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. a) ceniza volante original y b) ceniza volante calcinada por 2 horas. M: Mullita, C: calcita, Q: Cuarzo, H: Hematita, S: Silicato de sodio, Hs: Silicato de sodio hidratado, Lc: Low-carneigieite, N: Nefelina y Z: Aluminato silicato de sodio.

#### **4.2.3.1 Tiempo de calcinación**

De acuerdo al análisis de los resultados de la difracción de rayos X de las muestras calcinadas a 800 °C (ceniza/carbonato: 1), el tiempo de tratamiento puede influir significativamente en la reorganización de la estructura sólida.

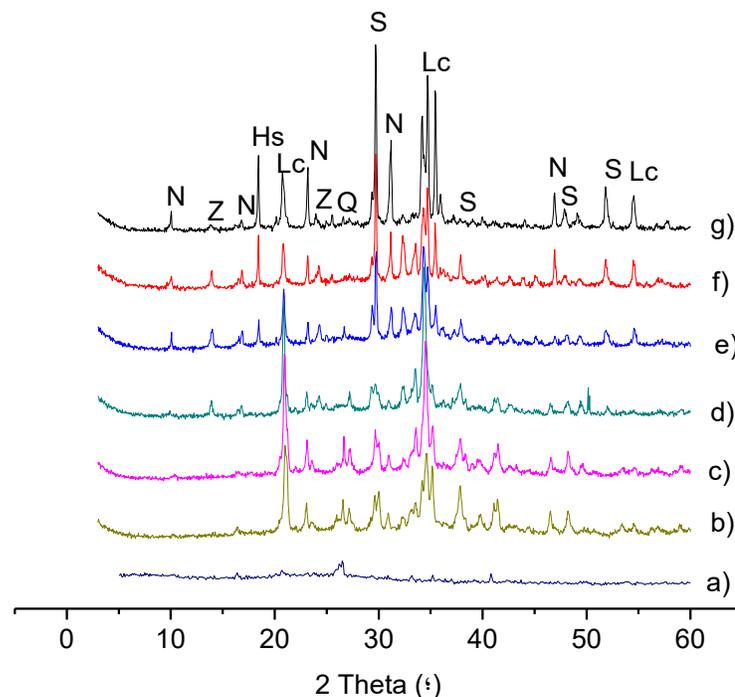
La Figura 4.10 muestra la evolución de las fases cristalinas (muestra D60) para tiempos de calcinación crecientes: inmediatamente a alcanzar la temperatura de calcinación (Fig. 4.10.b), 30 min luego de haber alcanzado la temperatura (Fig. 4.10.c), a la primera hora (Fig. 4.10.d), a las 4 h (Fig. 4.10.e) y a las 12 h (Fig. 4.10.f).

Es importante señalar que la cantidad y cristalinidad (Ver curva a) de los polimorfos de  $\text{NaAlSiO}_4$  obtenidos también dependió del tiempo de calentamiento. El crecimiento de los nuevos sólidos ordenados fue notablemente promovido por un aumento del tiempo de calentamiento. Esta afirmación se sustenta en el hecho de que las intensidades de los picos correspondientes a los nuevos polimorfos cristalinos fueron mayores a medida que el tiempo de calcinación se fue incrementando. De este modo, se pudo apreciar la generación de cantidades significativas de low carnegieite y nefelina para los tiempos mayores de tratamiento.

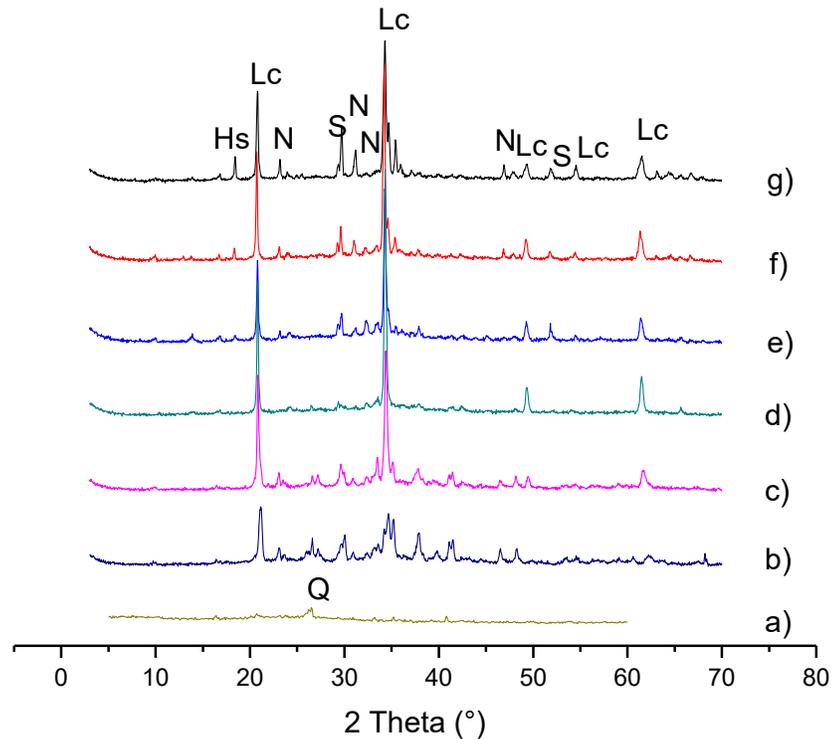
Vale la pena notar que a un tiempo de calentamiento incrementado a 24 h la composición porcentual de cada fase permaneció inalterada con respecto a la obtenida a 12 h, es decir, el porcentaje de low carnegieite alcanzó el valor más alto a las 12 h de calentamiento.

Adicionalmente, en los pretratamientos realizados a 830 °C y 850 °C también pudo observarse por difracción de rayos X una idéntica tendencia que la evidenciada a 800 °C (Fig. 4.11 y Fig. 4.12). En ese sentido, los diagramas

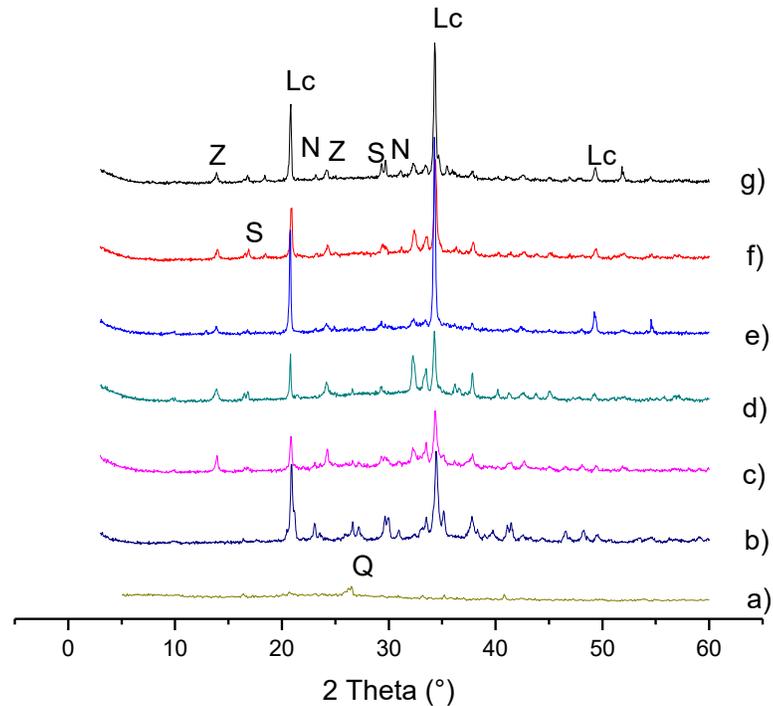
de difracción obtenidos para los mismos tiempos de calcinación indicaron que un incremento del tiempo de residencia en la mufla produjo un aumento de las cantidades de nefelina y low carneigeite.



**Figura 4.10** Diagramas de difracción de rayos X que muestran la influencia del tiempo de calcinación a 800°C (D60). a) Ceniza volante original, b) muestra que se extrae de la mufla inmediatamente a alcanzar los 800°C, c) muestra a los 30 minutos de calcinación, d) muestra con 1 h de calcinación, e) muestra con 1 hora de calcinación f) muestra con 4 h de calcinación y g) muestra con 12 h de calcinación. Q: Cuarzo, S: Silicato de sodio, Hs: Silicato de sodio hidratado, Lc: Low-carneigeite, N: Nefelina y Z: Aluminato silicato de sodio.



**Figura 4.11.** Diagramas de difracción de rayos X que muestran la influencia del tiempo de calcinación a 830°C (D61). a) Ceniza volante original, b) muestra que se extrae de la mufla inmediatamente a alcanzar los 830°C, c) muestra a los 30 minutos de calcinación, d) muestra con 1 h de calcinación e) muestra con 2 h de calcinación, f) muestra con 4 h de calcinación y g) muestra con 12 h de calcinación. Q: Cuarzo, S: Silicato de sodio, Hs: Silicato de sodio hidratado, N: Nefelina y Lc: Low-carneigieite.



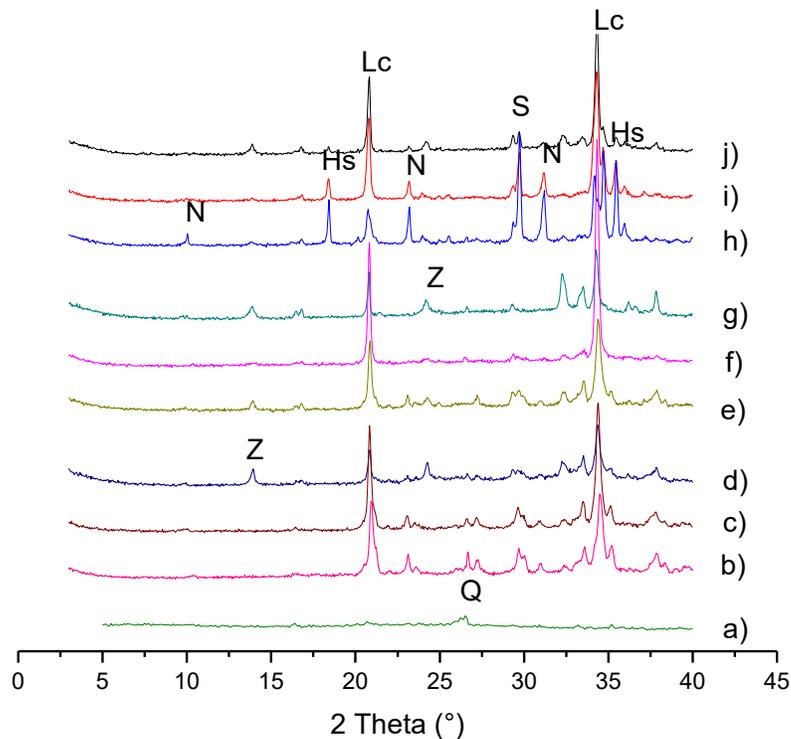
**Figura 4.12.** Diagramas de difracción de rayos X que muestran la influencia del tiempo de calcinación a 850°C (D63). a) Ceniza volante original, b) muestra que se extrae de la mufla inmediatamente a alcanzar los 850°C, c) muestra a los 30 minutos de calcinación, d) muestra con 1 h de calcinación, e) muestra con 2 horas de calcinación, f) muestra con 4 h de calcinación y g) muestra con 12 h de calcinación. Q: Cuarzo, S: Silicato de sodio, Lc: Low-carneigieite, N: Nefelina y Z: Aluminato silicato de sodio.

#### **4.2.3.2 Temperatura de calcinación**

Según los resultados descritos en el punto anterior, un incremento en el tiempo de residencia de las muestras en la mufla condujo a un aumento en la generación de low carnegieite y nefelina.

Los ensayos realizados por difracción de rayos X también demostraron que un incremento en la temperatura de calcinación fue favorable para la producción de los mencionados polimorfos. Así, comparando iguales tiempos de residencia en la mufla se observa que a la temperatura de 830 °C se evidenciaron picos de mayor intensidad para low carnegieite y nefelina. Excepcionalmente, se observó una disminución de la eficiencia en la generación de polimorfos de NaAlSiO<sub>4</sub> para un tiempo de residencia de 1 h en la mufla a 850 °C. Para los distintos tiempos de calcinación a 850°C no se logra superar la formación de fases intermedias en logradas a 800 y 830°C.

La Figura 4.13 permite comparar los diagramas de difracción obtenidos luego de 0,5; 1 y 12 h de calcinación para las mezclas con 50% p/p de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> calcinadas a 800°C, 830°C y 850°C.



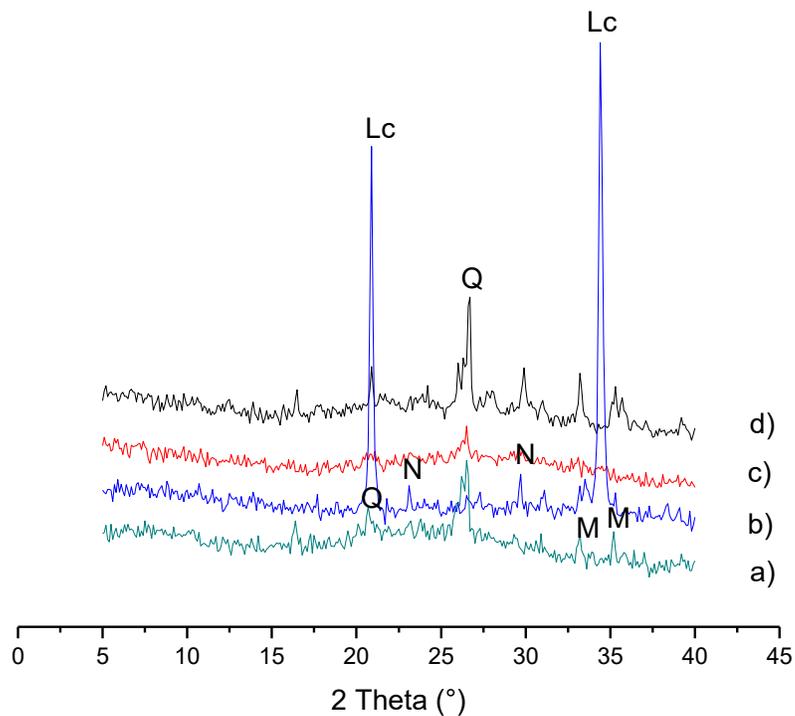
**Figura 4.13** Influencia de la temperatura. a) Ceniza volante original, b) ceniza volante con 50% p/p  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  calcinada 0,5 horas a  $800^\circ\text{C}$ , c) ceniza volante con 50% p/p  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  calcinada 0,5 horas a  $830^\circ\text{C}$ , d) ceniza volante con 50% p/p  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  calcinada 0,5 horas a  $850^\circ\text{C}$ , e) ceniza volante con 50% p/p  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  calcinada 1 hora a  $800^\circ\text{C}$ , f) ceniza volante con 50% p/p  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  calcinada 1 hora a  $830^\circ\text{C}$ , g) ceniza volante con 50% p/p  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  calcinada 1 hora a  $850^\circ\text{C}$ , h) ceniza volante con 50% p/p  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  calcinada 12 horas a  $800^\circ\text{C}$ , i) ceniza volante con 50% p/p  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  calcinada 12 horas a  $830^\circ\text{C}$ , j) ceniza volante con 50% p/p  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  calcinada 12 horas a  $850^\circ\text{C}$ . Q: Cuarzo, S: Silicato de sodio, Hs: Silicato de sodio hidratado, Lc: Low-carneigieite, N: Nefelina y Z: Aluminato silicato de sodio.

#### **4.2.4 Influencia del tipo de fundente**

Los resultados obtenidos usando NaOH (relación en peso fundente/cenizas: 0,50) y NaCl (relación en peso fundente/cenizas: 0,25), utilizando un tratamiento de fusión bastante más complejo reportado en [6], fueron muy diferentes a los alcanzados con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

En los diagramas de difracción de rayos X presentados en la Figura 4.14 pueden observarse las estructuras cristalinas resultantes de acuerdo al pretratamiento de fusión alcalina aplicado.

De acuerdo al análisis de los difractogramas obtenidos luego de los pretratamientos realizados con NaOH y NaCl en las concentraciones descritas previamente, no se obtuvo el esperado colapso de las estructuras de cuarzo y mullita presentes en las cenizas volantes. Se pudo observar que el NaOH propició una disolución leve del cuarzo mientras que la concentración de NaCl utilizada no produjo ninguna alteración de las estructuras presentes en las cenizas volantes originales.



**Figura 4.14** Diagramas de difracción de rayos X correspondientes a las cenizas volantes sometidas a fusión alcalina utilizando diferentes fundentes alcalinos a 800°C durante 2 horas. a) ceniza volante original. b) 50% p/p de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . c) 50% p/p de NaOH. d) 25% p/p de NaCl. M: Mullita, Q: Cuarzo, Lc: Low-carneigieite y N: Nefelina.

#### **4.2.5 Influencia de la cantidad de fundente**

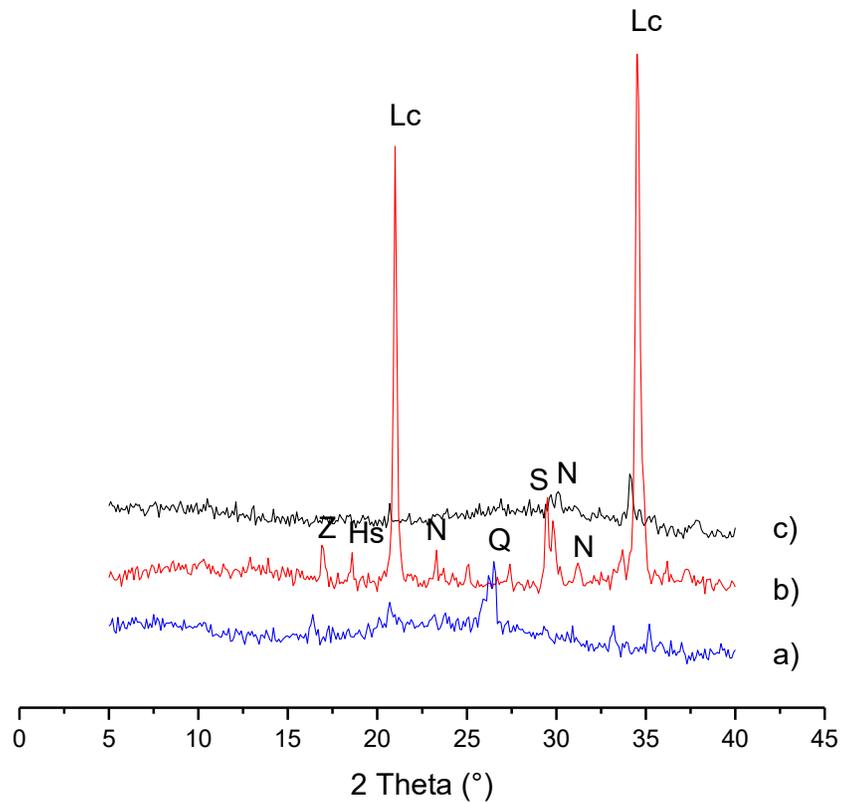
La influencia de los cambios en la relación ceniza/fundente utilizada en el tratamiento térmico a 800 °C por 2 h sobre el tipo de estructura cristalina obtenida también se analizó. Este estudio se realizó teniendo en consideración que posiblemente un incremento en la concentración de los fundentes que previamente permitieron el colapso parcial de las estructuras cristalinas estables presentes en las cenizas volantes podrían mejorar la reactividad del sólido en estudio y propender con mayor facilidad a la transformación en zeolita A. Para ello se estudiaron los fundentes  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en relaciones ceniza/fundente 50/50 y 25/75, y NaOH en relaciones 75/25, 70/30 y 50/50.

En las Figuras 4.15 y 4.16 se evalúa a través del análisis de los diagramas de difracción de rayos X la cantidad de fundente ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y NaOH, respectivamente) que sería óptima para lograr la disolución de las estructuras cristalinas cuarzo y mullita características de las cenizas volantes.

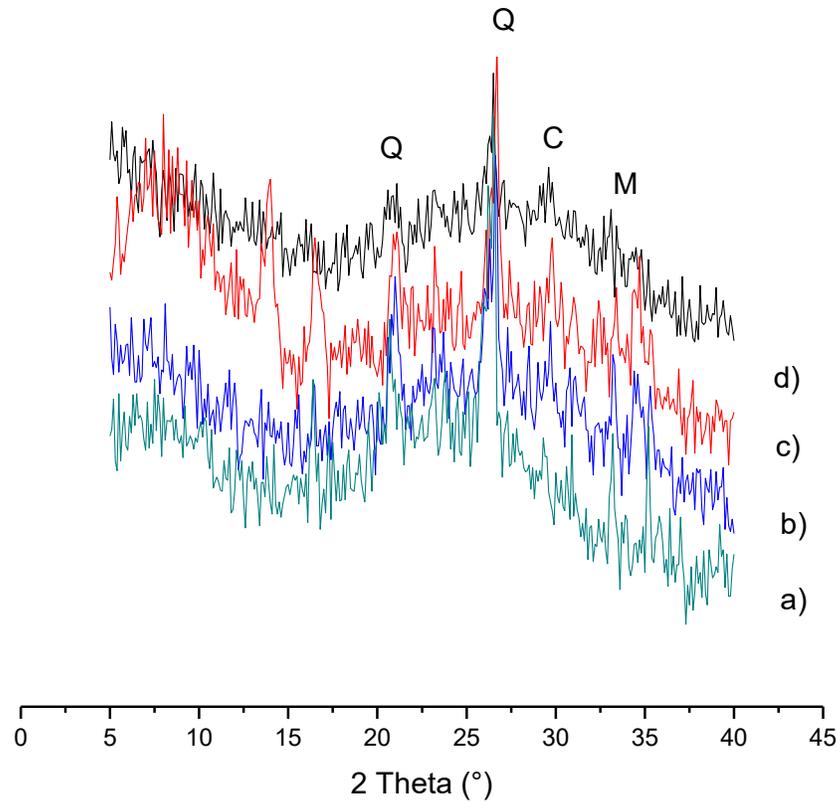
En la Figura 4.15 se observa que la calcinación de mezclas cenizas/carbonato de sodio en relaciones 75/25% en peso condujeron a la cristalización de nefelina y low carnegieite. Sin embargo, se detectó una fracción de cuarzo y de mullita aún sin disolverse y proveniente de la estructura original del sólido.

En el caso de NaOH ocurre una disminución en los picos característicos del cuarzo y solo se pueden apreciar algunas trazas de low carnegieite para una concentración de 50% de hidróxido de sodio. Según los resultados obtenidos el NaOH es un fundente menos efectivo para la disolución del cuarzo y la mullita que el carbonato de sodio por lo que en este

estudio se decidió utilizar para los pretratamientos la relación carbonato de sodio/ceniza = 1.



**Figura 4.15.** Diagramas de difracción de rayos X obtenidos luego de la calcinación a 800 °C por 2 h variando la relación: cenizas volantes/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . a) cenizas volantes originales. b) relación ceniza/  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ : 50/50. c) relación ceniza/  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ : 25/75. Q: Cuarzo, S: Silicato de sodio, Hs: Silicato de sodio hidratado, Lc: Low-carneigieite, N: Nefelina y Z: Aluminato silicato de sodio.



**Figura 4.16.** Diagramas de difracción de rayos X obtenidos luego de la calcinación a 800 °C por 2 h variando la relación: cenizas volantes/NaOH. a) cenizas volantes originales. b) relación ceniza/NaOH : 75/25. c) relación ceniza/ NaOH : 70/30. d) relación ceniza/ NaOH : 50/50. M: Mullita, C: calcita y Q: Cuarzo.

#### **4.2.6 Pretratamiento de fusión alcalina combinado con molienda**

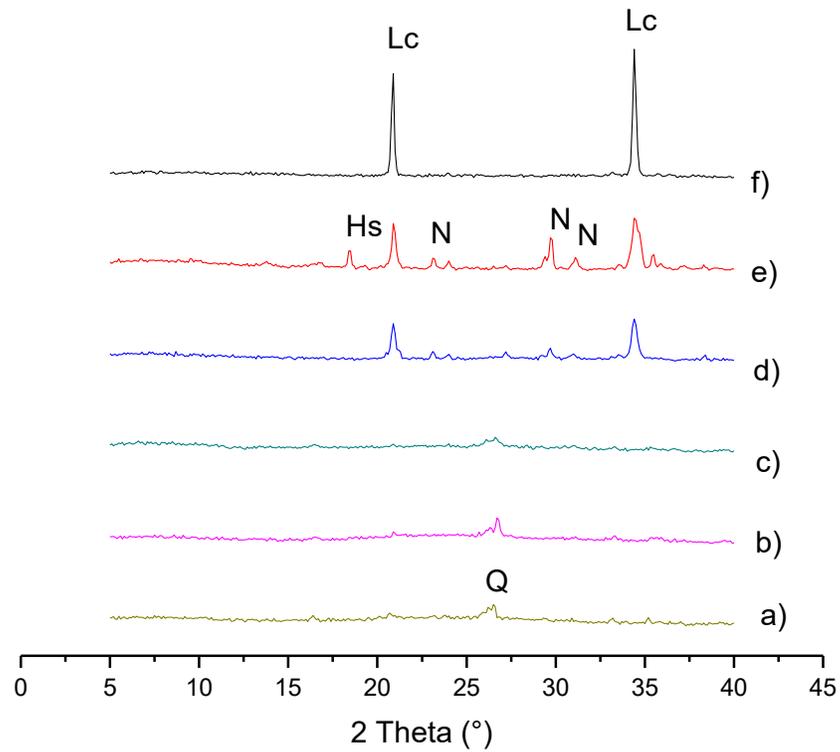
De acuerdo a los resultados de DRX mostrados en la Fig. 4.17 se puede inferir que con la combinación del pretratamiento de molienda con la fusión alcalina no se alcanza a mejorar la generación de las fases cristalinas correspondientes a low carnegieita y a nefelina.

Si se comparan los difractogramas de la ceniza molida 600 segundos con la de 3600 s se produce una disminución mayor para el segundo caso en los picos característicos del cuarzo presente en la ceniza volante. Se observa una favorable transformación en nefelina y low-carneigieita cuando se utiliza como fundente  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  como se venía observando en los ítems anteriores.

#### **4.2.7 Primeros ordenamientos luego de la fusión alcalina**

En la tabla 4.2 se observa los porcentajes de low-carneigieita, como puede observarse se obtienen los mayores porcentajes de la fase low-carneigieita para tiempo de calcinación de 12 horas.

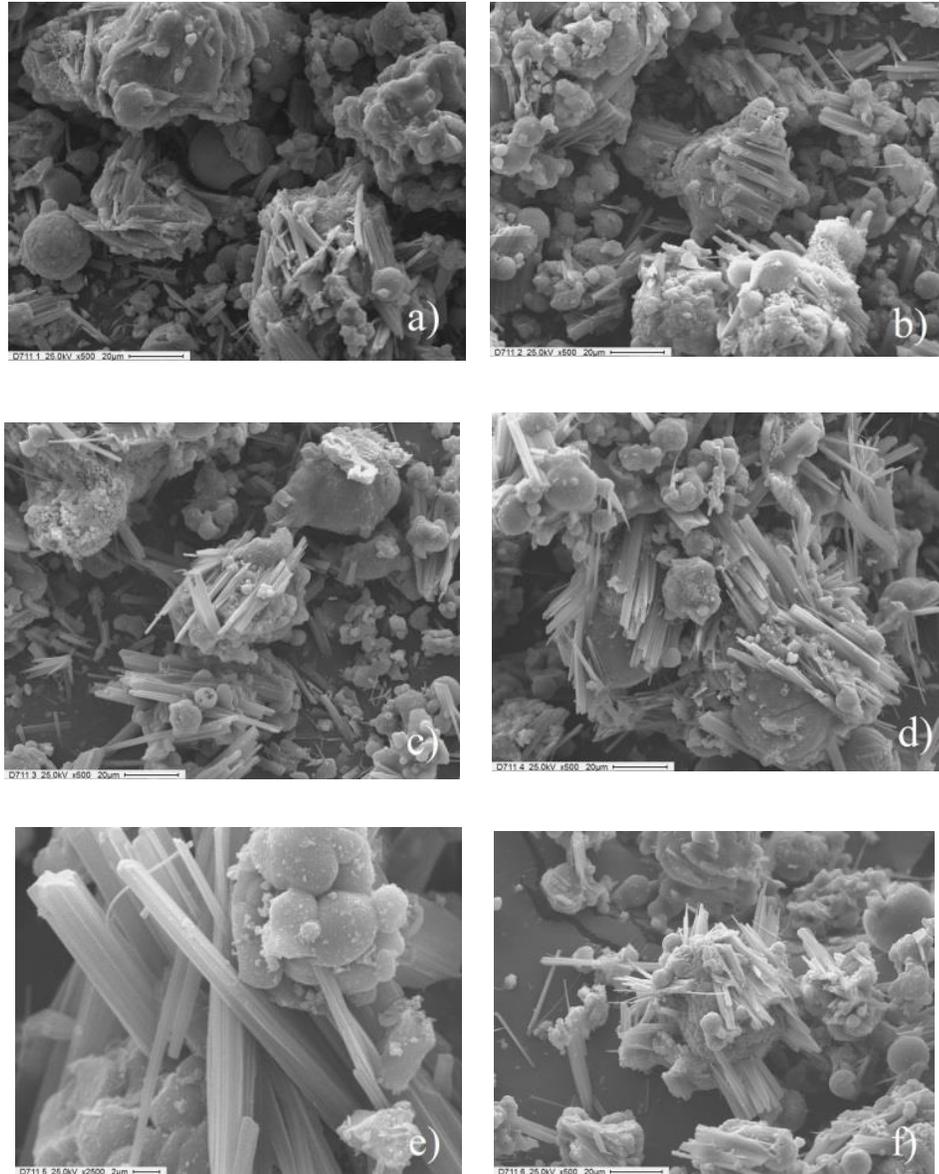
De la figura 4.18 a 4.20 se observan a través de SEM los primeros ordenamientos previa a la síntesis. Se visualiza low-carneigieita con una morfología típica en forma de fibras. Se comprueba lo observado en los diagramas de rayos X formación de fases intermedias.



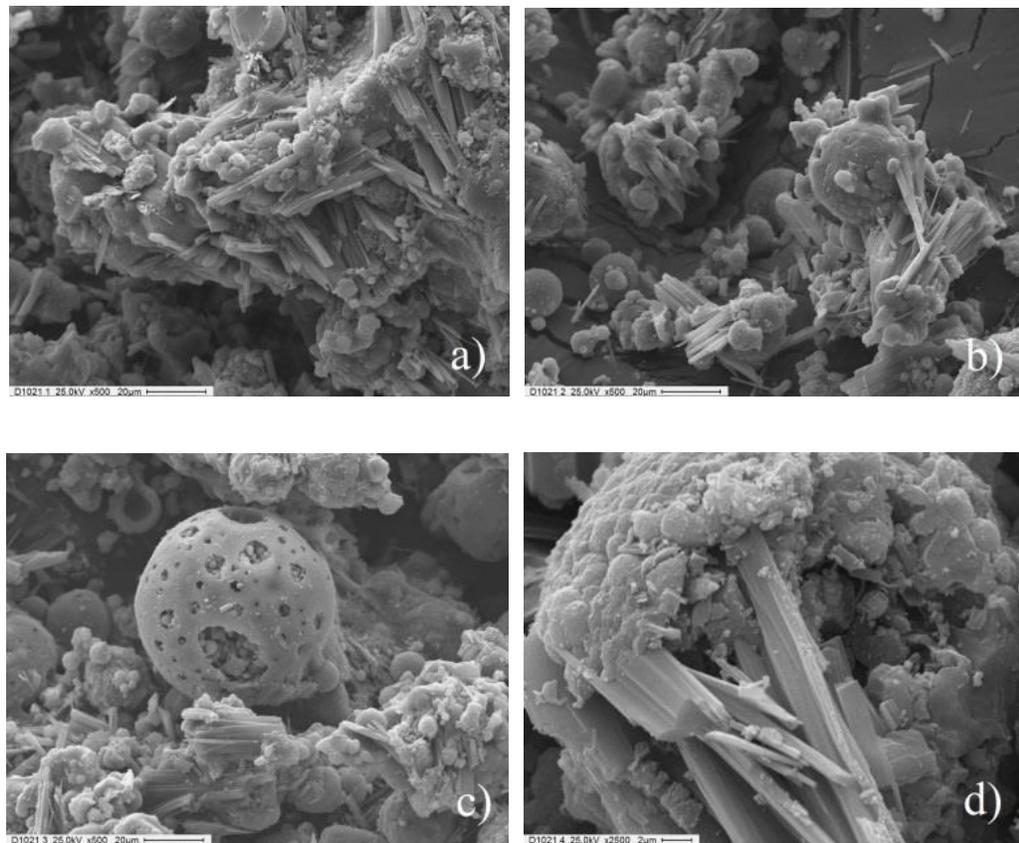
**Figura 4.17.** DRX de las cenizas con pretratamiento de molienda. a) Ceniza volante. b) Ceniza molida 600 segundos. c) Ceniza molida 3600 segundos. d) Ceniza volante molida 600 segundos con 50% p/p  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  calcinada 2 horas a  $800^\circ\text{C}$ . e) Ceniza volante molida 3600 segundos con 50% p/p  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  calcinada 2 horas a  $800^\circ\text{C}$  y f) ceniza volante molida 3600 con 50% p/p  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  calcinada 12 horas a  $800^\circ\text{C}$ . Q: Cuarzo, Hs: Silicato de sodio hidratado, Lc: Low-carnegieite y N: Nefelina.

**Tabla 4.2.** Porcentajes de low-carneigieita.

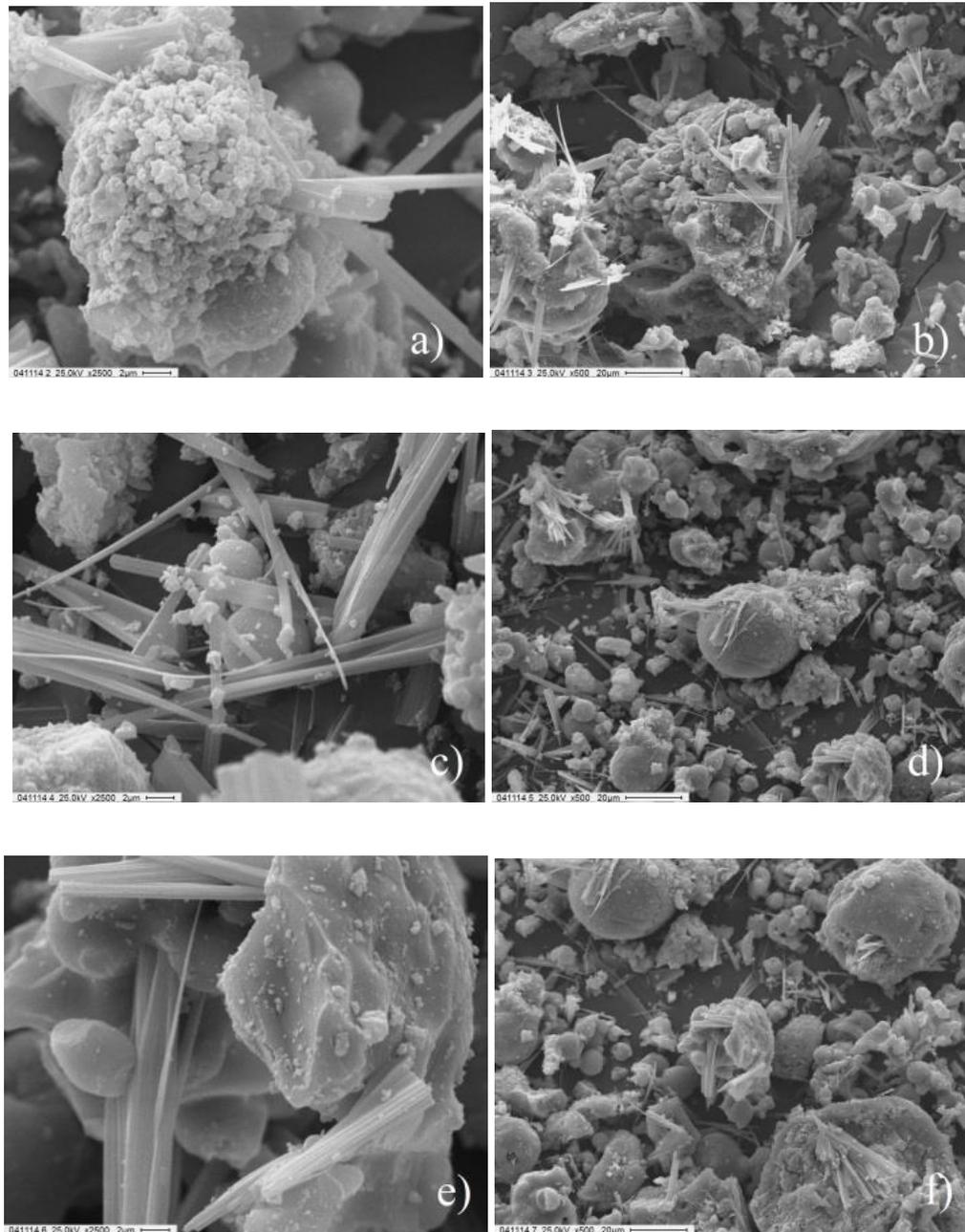
<b>Muestra</b>	<b>% Low-carneigieita</b>
CV calc 2h 50%p/p Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	71
CV calc 12h 50%p/p Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	100
CV calc 24h 50%p/p NaOH	97
CVMol60min calc 2h 50%p/p Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	62
CVMol60min calc 12h 50%p/p Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	68



**Figura 4.18** Micrografías correspondientes a los primeros ordenamientos de la reacción D7 (a), (b), (c), (d) y (f) 500x de magnificación y (e) 2500x de magnificación.



**Figura 4.19** Micrografías correspondientes a los primeros ordenamientos de la reacción D10 (a), (b), (c) 500x de magnificación y (d) 2500x de magnificación.



**Figura 4.20** Micrografías correspondientes a los primeros ordenamientos de la reacción D41 (a), (c), (e) 2500x de magnificación y (b), (d), (f) 500x de magnificación.

### **4.3 Síntesis hidrotérmica**

La síntesis de zeolita NaA se realizó utilizando las muestras pretratadas, según la metodología descrita previamente en 3.1.2 [7]. Con la finalidad de determinar la eficiencia de aplicación del pretratamiento en la activación del material, también se realizaron ensayos con cenizas volantes sin tratamiento anterior a la síntesis. Las composiciones de las mezclas de reacción usadas en el batch de síntesis se detallaron en la Tabla 3.1.

Considerando que la relación  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 2,3$  detectada en la ceniza es más alta que la utilizada por ejemplo en la caolinita de 1,3 para sintetizar NaA, se añadió una fuente de alúmina adicional a la mezcla de síntesis. Debido a que las relaciones molares pueden variar durante la cristalización, se analizaron los efectos en el grado de conversión producido por los cambios en las composiciones químicas de la mezcla inicial. La solubilización de nutrientes originalmente presentes en la fase sólida, es decir, fracciones de alúmina que emergen del sólido a la fase líquida, podría variar con el tratamiento de activación y también con la concentración utilizada de  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Como se mencionó en el punto 3.3.1, el porcentaje de conversión en zeolita NaA se obtuvo comparando las intensidades de los picos característicos de zeolita NaA contenidos en la ceniza zeolitizada con las de los picos correspondientes a una zeolita NaA pura sintetizada en nuestro laboratorio, la cual se tomó como referencia. Adicionalmente el método Rietveld fue utilizado para la determinación cuantitativa de las fases de algunas muestras.

Con el fin de determinar la conversión en función del tiempo de reacción, se tomaron muestras a diferentes tiempos de síntesis (tr).

En las Tablas 4.3 a 4.7 se muestran las conversiones máximas de zeolita NaA para cada uno de los pretratamientos y condiciones de síntesis aplicados a las cenizas volantes. Se consigna además el tiempo necesario para alcanzar estas conversiones. Dado que determinadas condiciones de trabajo condujeron a la cocrystalización de otras fases cristalinas, adicionalmente se indica la aparición de zeolita X (NaX), hidroxisodalita (HS) y zeolita P (P).

La mezcla D7 fue considerada como muestra de referencia para determinar la influencia de los cambios de la composición química inicial del batch de síntesis (variación de las concentraciones de aluminato de sodio, hidróxido de sodio y agua) sobre el porcentaje obtenido de zeolita NaA.

**Tabla 4.3.** Resultados de las reacciones correspondientes a la Serie 1.

Serie N°1				
Mues.	t de reacción [h]	Conversión máx. de Zeolita NaA		Tipo
		Hora	%	
D7	0, 3, 23, 30	23	64	A + Trazas HS
D8	0, 5, 24, 48	5	57	A + HS
D9	0, 3, 5, 24, 31	31	20	A + HS + Trazas X
D10	0, 5, 24, 31	5	64	A + Trazas HS
D11	0, 3, 21, 45	3	57	A + Trazas HS
D12	0, 21, 45	21	56	A + Trazas HS
D13	0, 3, 24	3	56	A + Trazas HS
D14	0, 24, 48	48	55	A + Trazas HS
D15	0, 5, 24, 30	-	-	HS + P
D16	0, 5, 24, 30	-	-	HS + P

**Tabla 4.4** Resultados de las reacciones correspondientes a la Serie 2.

<b>Serie N°2</b>				
<b>Mues.</b>	<b>t de reacción [h]</b>	<b>Conversión máx. de Zeolita NaA</b>		<b>Tipo</b>
		<b>Hora</b>	<b>%</b>	
<b>D17</b>	0, 3, 21, 27	21	31	A + HS
<b>D18</b>	0, 3, 21, 27	27	35	A + HS
<b>D19</b>	0, 3, 22, 28, 46	22	30	A + HS
<b>D20</b>	0, 3, 22, 28, 46	3	54	A + HS
<b>D21</b>	0, 3, 5, 24, 30, 48	3	23	A + HS

**Tabla 4.5** Resultados de las reacciones correspondientes a la Serie 3.

<b>Serie N°3</b>				
<b>Mues.</b>	<b>t de reacción [h]</b>	<b>Conversión máx. de Zeolita NaA</b>		<b>Tipo</b>
		<b>Hora</b>	<b>%</b>	
<b>D22</b>	0, 3, 24, 30, 48	-	-	P + Trazas A
<b>D23</b>	0, 3, 24, 30, 48	-	-	P + Trazas A
<b>D24</b>	0, 3, 24, 30, 48	-	-	P + Trazas A
<b>D25</b>	0, 3, 24, 30, 48	24	20	Trazas A
<b>D26</b>	0, 3, 6, 24	3	42	A + HS
<b>D27</b>	0, 6	6	54	A + Trazas HS
<b>D28</b>	0, 6	6	62	A + Trazas HS

**Tabla 4.6** Resultados de las reacciones correspondientes a la Serie 4.

<b>Serie N°4</b>				
<b>Mues.</b>	<b>t de reacción [h]</b>	<b>Conversión máx. de Zeolita NaA</b>		<b>Tipo</b>
		<b>Hora</b>	<b>%</b>	
<b>D29</b>	0, 3, 6, 24	24	31	A + P
<b>D30</b>	0, 3, 6, 24	-	-	Trazas P + Trazas X
<b>D31</b>	0, 3, 24	3	23	A + HS + Trazas P
<b>D32</b>	0, 3, 6, 24	3	29	A + Trazas HS + P
<b>D33</b>	0, 6	-	-	HS
<b>D34</b>	0,2,3,4,5,6,27	27	42	A + Tr HS

**Tabla 4.7** Resultados de las reacciones correspondientes a la Serie 5.

Serie N°5				
Mues.	t de reacción, h	Conversión máx. de Zeolita NaA		Tipo
		Hora	%	
D41	0,1,2,4,5,6,24	6	65	A + Trazas HS

Realizando un análisis general de los resultados obtenidos por DRX se pudo establecer que la conversión en zeolita NaA del sólido industrial se produce a través de un mecanismo de transformación de las estructuras cristalinas originales en otras estructuras cristalinas intermediarias que a su vez se transforman luego en zeolita. Así, los sólidos que luego del tratamiento de fusión y las 48 h de reposo presentaron en su composición estructuras cristalinas atribuidas a low carnegieita, nefelina y  $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$  se transformaron posteriormente a la síntesis hidrotérmica en sólidos ricos en zeolita NaA. Podría establecerse que la zeolita NaA parece ser gradualmente formada a partir de las especies solubles de sílice y alúmina presentes en la fase líquida y también a partir de los polimorfos de  $\text{NaAlSiO}_2$  previamente formados por fusión alcalina.

Los estudios DRX muestran que para todos los ensayos al inicio de la reacción se observan trazas de la zeolita NaA (LTA), hidroxisodalita (HS) y aparecen otros picos que, determinados por medio del método Rietveld [8], se deben a productos tales como nefelina, óxido de calcio aluminio y cristobalita.

Comparando los resultados previos obtenidos sin y con fusión alcalina previa, (Figura 4.14) se concluyó que la aplicación del pretratamiento de calcinación acelera apreciablemente la transformación. Asimismo, se puede apreciar que la cristalización de la zeolita NaA se ve favorecida cuando se usan porcentajes 1/1 de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y agregado adicional de  $\text{NaAlO}_2$  y  $\text{NaOH}$ .

#### **4.3.1 Síntesis hidrotérmica de las muestras pertenecientes a la Serie 1**

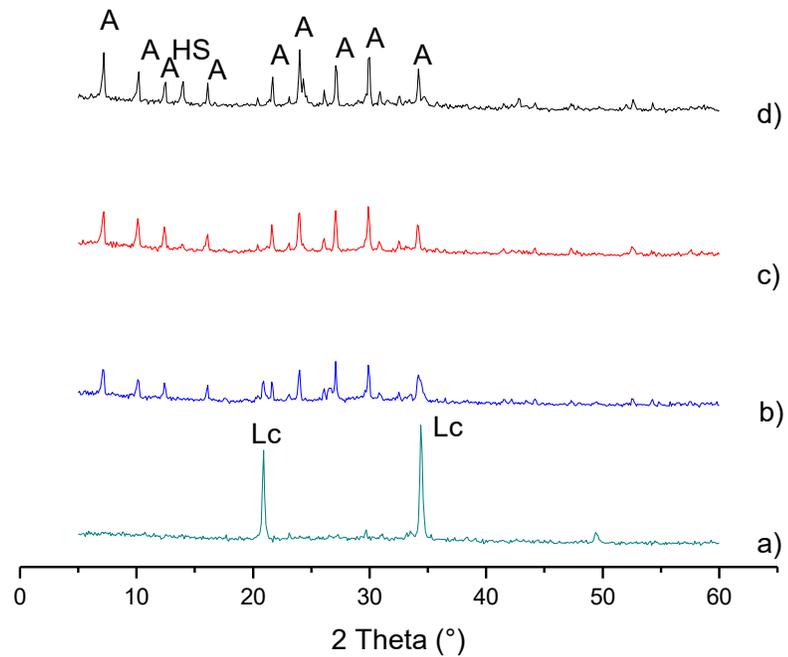
En el caso de la Serie 1, de acuerdo a los resultados expuestos en la Tabla 4.3, las muestras a las cuales se les aplicó el tratamiento de fusión alcalina (mezcla de ceniza y carbonato de sodio al 50% en peso, calcinadas a

800 °C durante 2 horas; D7-D14) produjeron posteriormente a la síntesis hidrotermal un sólido rico en zeolita NaA.

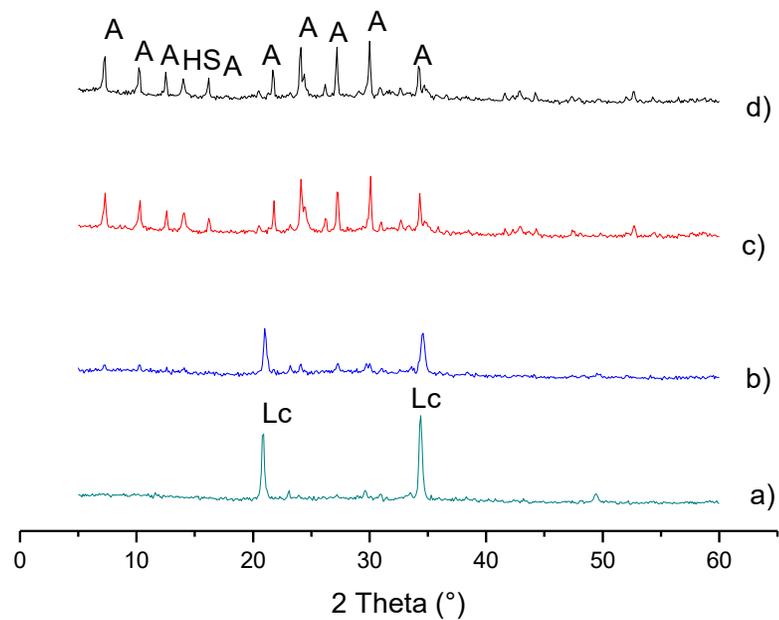
Por ejemplo, en el caso de la muestra D7 de la Serie 1, la mezcla de partida antes del envejecimiento mostró las siguientes composiciones calculadas por el método Rietveld: 58,3% de low carneigieita, 7,1% de nefelina, 7,6% de  $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$ . A las 23 h de reacción se alcanzó la conversión máxima de toda la Serie, resultando en un sólido que contiene 64,0% de NaA, 1,0% de low carneigieita, 2,2% de nefelina y 4,6% de hidroxisodalita.

Sin embargo, la muestra a la cual no se le aplicó ningún pretratamiento (D15) y la que sólo fue calcinada por 2 horas (sin carbonato de sodio, D16), no presentaron zeolita NaA en su composición luego de la síntesis.

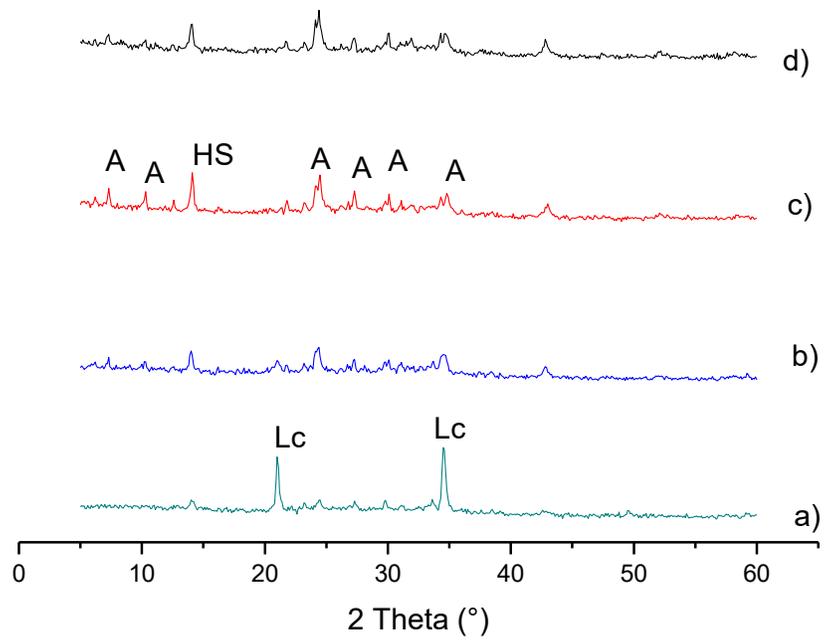
La evolución de las fases cristalinas de las muestras correspondientes a la Serie 1 luego del reposo y a diferentes tiempos de reacción se muestra en las Figuras 4.21 a 4.30. La identificación y cuantificación de los productos obtenidos para cada tiempo de muestreo se realizó utilizando el método Rietveld.



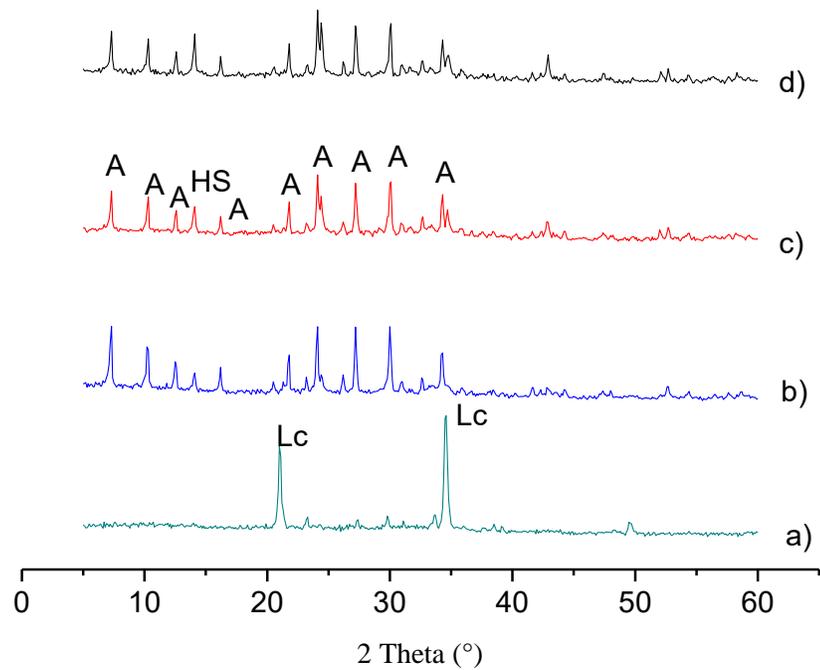
**Figura 4.21** Serie 1. Evolución de las fases cristalinas de la muestra D7 a diferentes tiempos de reacción. a) luego del reposo; b) a las 3 h de reacción; c) a las 23 h; d) a las 30 h. Lc: Low-carneigieite, HS: Hidroxisodalita y A: Zeolita NaA.



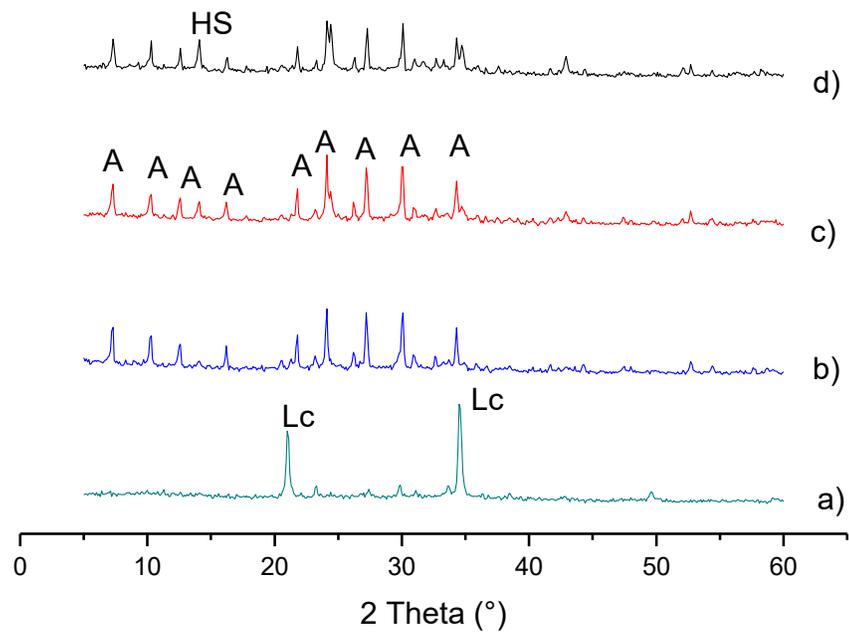
**Figura 4.22** Serie 1. Evolución de las fases cristalinas de la muestra D8 a diferentes tiempos de reacción. a) luego del reposo; b) a las 5 h; c) a las 24 h; d) a las 48 h. Lc: Low-carneigieite, HS: Hidroxisodalita y A: Zeolita NaA.



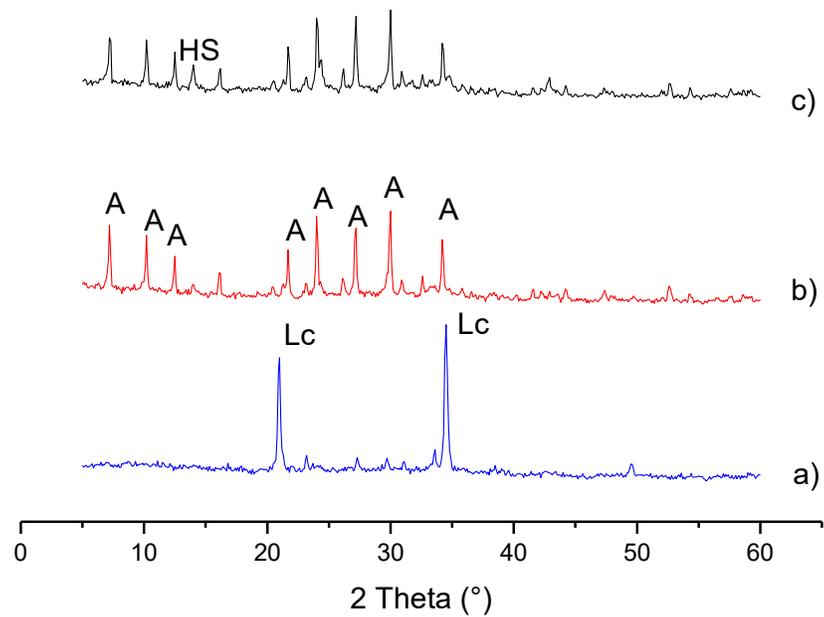
**Figura 4.23** Serie 1. Evolución de las fases cristalinas de la muestra D9 a diferentes tiempos de reacción. a) luego del reposo; b) a las 3 h; c) a las 5 h; d) a las 24 h. Lc: Low-carneigieite, HS: Hidroxisodalita y A: Zeolita NaA.



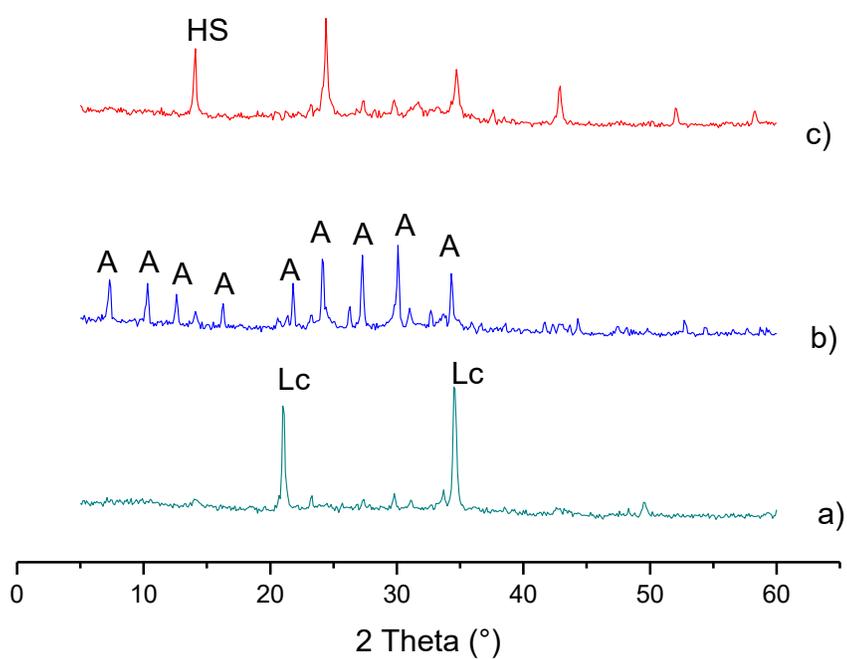
**Figura 4.24** Serie 1. Evolución de las fases cristalinas de la muestra D10 a diferentes tiempos de reacción. a) luego del reposo; b) a las 5 h; c) a las 24 h; d) a las 31 h. Lc: Low-carneigieite, HS: Hidroxisodalita y A: Zeolita NaA.



**Figura 4.25** Serie 1. Evolución de las fases cristalinas de la muestra D11 a diferentes tiempos de reacción. a) luego del reposo; b) a las 3 h; c) a las 21 h; d) a las 45 h. Lc: Low-carneigieite, HS: Hidroxisodalita y A: Zeolita NaA.

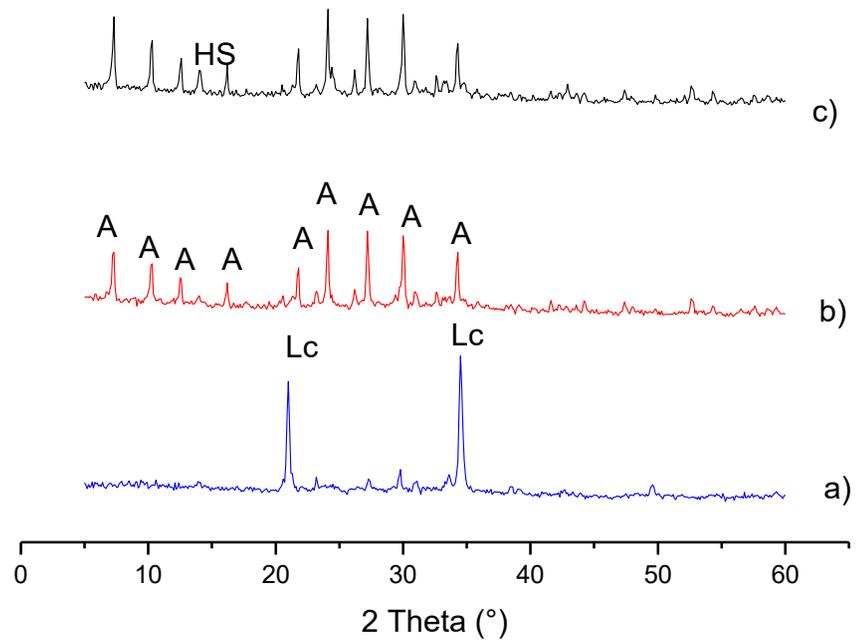


**Figura 4.26** Serie 1. Evolución de las fases cristalinas de la muestra D12 a diferentes tiempos de reacción. a) luego del reposo; b) a las 21; c) a las 45 h. Lc: Low-carneigieite, HS: Hidroxisodalita y A: Zeolita NaA.

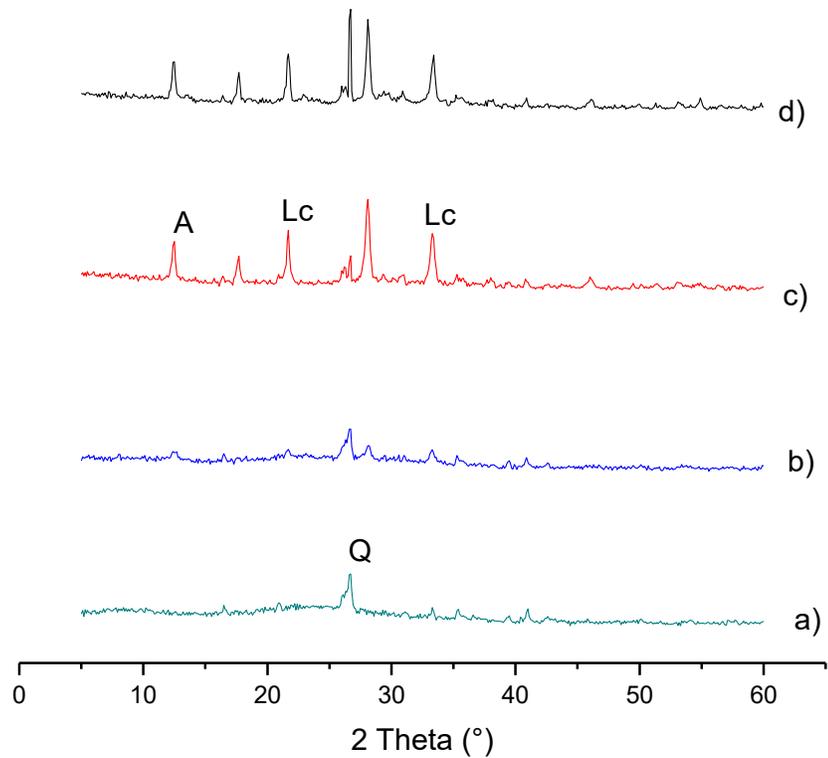


**Figura 4.27.** Serie 1. Evolución de las fases cristalinas de la muestra D13 a diferentes tiempos de reacción. a) luego del reposo; b) a las 3 h; c) a las 24 h.

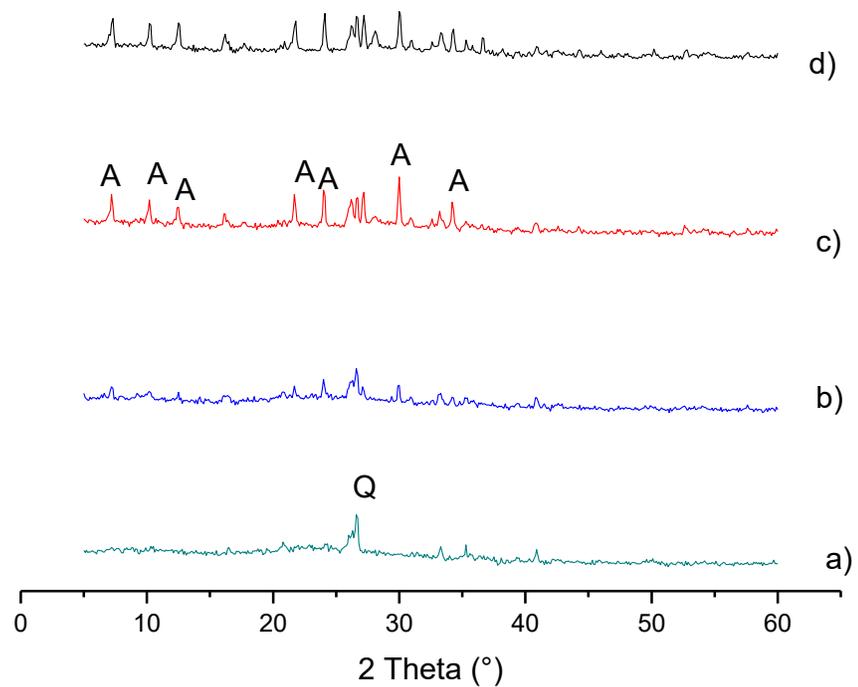
Lc: Low-carneigieite, HS: Hidroxisodalita y A: Zeolita NaA.



**Figura 4.28.** Serie 1. Evolución de las fases cristalinas de la muestra D14 a diferentes tiempos de reacción. a) luego del reposo; b) a las 24 h; c) a las 48 h. Lc: Low-carneigieite, HS: Hidroxisodalita y A: Zeolita NaA.



**Figura 4.29.** Serie 1. Evolución de las fases cristalinas de la muestra D15 a diferentes tiempos de reacción. a) luego del reposo; b) a las 5 h; c) a las 24 h; d) a las 30 h. Q: Cuarzo, Lc: Low-carneigieite y A: Zeolita NaA.



**Figura 4.30.** Serie 1. Evolución de las fases cristalinas de la muestra D16 a diferentes tiempos de reacción. a) luego del reposo; b) a las 5 h; c) a las 24 h; d) a las 30 h. Q: Cuarzo y A: Zeolita NaA.

Como se mencionó previamente, para las muestras de cenizas volantes calcinadas usando 50% en peso  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , el reordenamiento de la disposición de los cristales generó una estructura intermedia principal identificada como low carnegieita, que está presente en aproximadamente en un 58% en peso. Para todos los experimentos de síntesis hidrotermal de esta Serie, a medida que aumentó el tiempo de reacción, las intensidades máximas correspondiente a los picos característicos de NaA aumentaron, y los picos correspondientes a low carnegieita disminuyeron.

En los diagramas de difracción de rayos X presentados en las Figura 4.21 a 4.28 puede observarse que la zeolita NaA se forma a expensas de las estructuras de low carnegieita y nefelina previamente formado por fusión alcalina.

#### **4.3.1.1 Composición del batch de síntesis**

Al analizar las variaciones de la relación con respecto a D7, un 25% de aumento en la concentración de aluminato de sodio (prueba D10) permitió alcanzar la conversión más alta en un tiempo menor (64% es 5 h). Asimismo, trazas de hidroxisodalita también comenzaron a aparecer a las 5 h, evidenciadas en los difractogramas por su pico característico a  $2\Theta = 14$ .

En los ensayos D17 a D21 pudo corroborarse que la utilización de altas concentraciones de alúmina conduce a una rápida cocrystalización de HS, disminuyendo el crecimiento de zeolita NaA. Para la muestra D20, la formación de hidroxisodalita se apreció a sólo 3 h de reacción, acompañada de un considerable porcentaje (54%) de zeolita A, pero menor que el generado con las condiciones de D10.

Por otro lado, la disminución en la concentración de alúmina en el batch de síntesis (25%, D9) retrasó la generación de NaA, dando la conversión más baja, con un valor porcentual de 20%, incluso a tiempos de reacción más altos. Además, se observó la formación de zeolita NaX a las 31 h de reacción.

Los cambios en el porcentaje de hidróxido de sodio en la solución de activación mostraron los mismos efectos en la conversión de zeolita NaA que aquellos producido por variaciones de aluminato de sodio. Se sabe que, durante el envejecimiento y la síntesis, la alcalinidad de la solución de activación juega un rol importante contribuyendo a la disolución de  $\text{Si}^{4+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  presentes en las cenizas volantes [9.]. Para un aumento del 50% en la concentración del álcali (D11), la conversión máxima en NaA se alcanzó en tiempos más cortos (57% a las 3 h) que para D7 y también se observó la aparición rápida de HS. Por el contrario, la disminución del 50% en la concentración de hidróxido sodio (D8) retrasó la formación de NaA (57%, a las 48 h) y se verificó la presencia de cantidades apreciables de HS.

La disminución en el contenido de agua (50%, D13) permitió alcanzar el 56% conversión en zeolita NaA en un tiempo de reacción más corto (3 h) que el evidenciado para D7. Sin embargo, la zeolita NaA comenzó a desaparecer a medida que avanzaba la reacción, dando lugar a la formación de HS. Por el contrario, a medida que aumentaba el contenido de agua (50%, D12 y 75%, D14), la cristalización de NaA fue retrasándose progresivamente (56% a las 23 h y 55% a las 48 h, respectivamente).

Las muestras sin ningún pretratamiento previo a la síntesis hidrotermal (D15) condujeron a la formación de HS y NaP. En la reacción D16 (calcinación sin  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) a las 5 h de reacción, se evidenció una baja conversión en zeolita NaA y se encontraron trazas de NaP formado. Después

de 30 h de reacción, solo se observaron las estructuras de HS + NaP. En esta reacción las fases cuarzo, mullita y albita fueron detectadas adicionalmente en el producto obtenido.

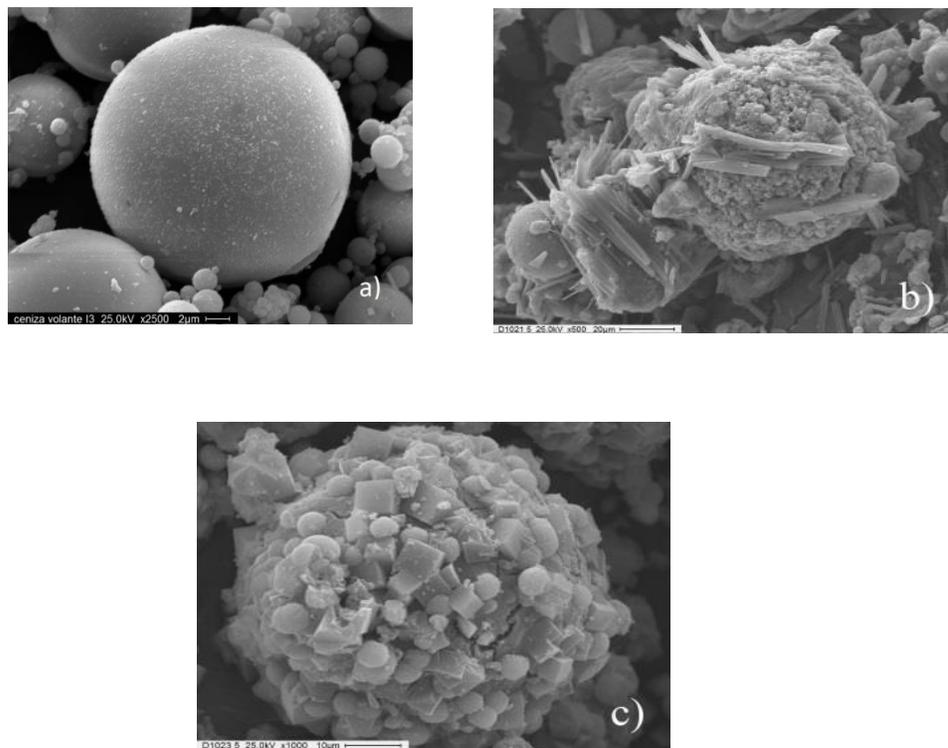
Los resultados obtenidos son coherentes con reportes previos [10] en los cuales se indica que el método de fusión favorece la producción de NaX o NaA (para una ceniza volante rica en Al), en comparación con la síntesis sin aplicación de un previo tratamiento de fusión que produce una mezcla de NaP1 pdf N° 120214 (12,5; 17,74; 21,68; 25,82; 28,06; 30,83; 33,45;...), NaX pdf N° 380237 (6,11; 9,99; 11,74; 15,46; 18,44; 20,09; 21,00; 22,53; 23,36; 23,63; 24,67; 25,45; 26,71; 27,42; 29,27; 30,36,...) y HS pdf N° 110401 [11].

#### **4.3.1.2. Evolución morfológica de las fases cristalinas durante la síntesis hidrotermal**

La muestra de ceniza volante original, el sólido pretratado con 48 h de reposo en la solución de activación y los productos de síntesis fueron analizados por SEM. Los cambios morfológicos en la superficie de las partículas de cenizas producidos en los estados mencionados para la muestra D7 se muestran en la Figura 4.31.

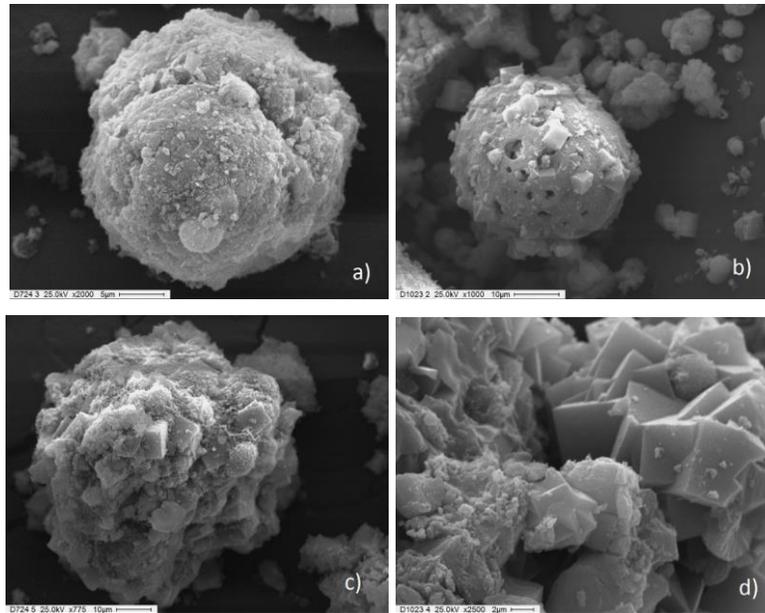
Como se observó previamente, el material original esta constituido por partículas redondeadas y lisas de alrededor de 20  $\mu\text{m}$  de tamaño (Fig. 4.31.a). Correctamente activadas por fusión alcalina y luego del envejecimiento durante 48 h a temperatura ambiente en la solución de activación (Fig. 4.31.b), las esferas mostraron una superficie cubierta por cristales en forma de aguja, identificados como low carnegieita y nefelina, de acuerdo con el análisis de rayos X.

Durante la síntesis, se detectó un incremento del crecimiento de los cristales cúbicos en la superficie de la partícula a medida que transcurría el tiempo de reacción. A las  $t_r = 23$  h, el análisis SEM reveló que la morfología inicial de las cenizas volantes se mantuvo (partículas esféricas) y la superficie fue completamente cubierta por cristales cúbicos de  $6 \mu\text{m}$  de tamaño (Fig. 4.31.c). Como los cristales cúbicos son la morfología típica de la zeolita NaA, estos resultados confirman los obtenidos por análisis de rayos X. Es interesante notar que la conservación de la morfología esférica de las partículas de ceniza a lo largo de todo el proceso indica un reordenamiento de la fase sólida.



**Figura 4.31** Evolución morfológica de la muestra D7: a) Ceniza volante original; b) después del tiempo de envejecimiento,  $t = 0$  h; c) después de la síntesis,  $t = 23$  h.

La Figura 4.31 muestra la evolución de la muestra D7 durante la síntesis. Se puede corroborar que a medida que transcurre el tiempo de reacción la superficie de la ceniza volante se cubre gradualmente de los cristales cúbicos de zeolita NaA.



**Figura 4.32.** Crecimiento de zeolita A en la superficie de la partícula de ceniza volante a medida que transcurre la síntesis hidrotérmica D7. a) 3 h; b) 5 h; c) y d) 23h.

La Tabla 4.8 muestra la composición química porcentual semicuantitativa de la muestra D7 durante la síntesis hidrotermal a diferentes tiempos de reacción. La relación molar semicuantitativa  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de la ceniza volante original determinada por el análisis EDX fue 3,87. Considerando una completa disponibilidad de sílice y alúmina, este valor corrobora la necesidad de usar una fuente adicional de alúmina para ajustar composición del batch de síntesis para obtener una relación molar apropiada que conduzca a la generación de zeolita NaA.

Adicionalmente se observó que la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  disminuyó a medida que transcurrió el tiempo de reacción, tal como se esperaba en el proceso de cristalización de NaA, cuya relación teórica  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  es 2.

**Tabla 4.8** Composición química porcentual semicuantitativa de la muestra D7 a medida que transcurre el tiempo de reacción\*.

Oxidos, % peso	Ceniza Volante	D7, 0 h	D7, 3 h	D7, 23 h
$\text{Na}_2\text{O}$	0,8	16,6	17,3	19,7
$\text{MgO}$	1,6	1,2	1,2	1,2
$\text{Al}_2\text{O}_3$	27,4	28,5	30,5	31,3
$\text{SiO}_2$	62,8	48,6	46,6	43,6
$\text{K}_2\text{O}$	0,7	-	-	-
$\text{CaO}$	1,8	2,0	2,2	2,3
$\text{TiO}_2$	1,4	1,0	0,5	0,5
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	3,5	2,1	1,7	1,4
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	3,87	2,89	2,56	2,35

\*Promedio de cuatro determinaciones.

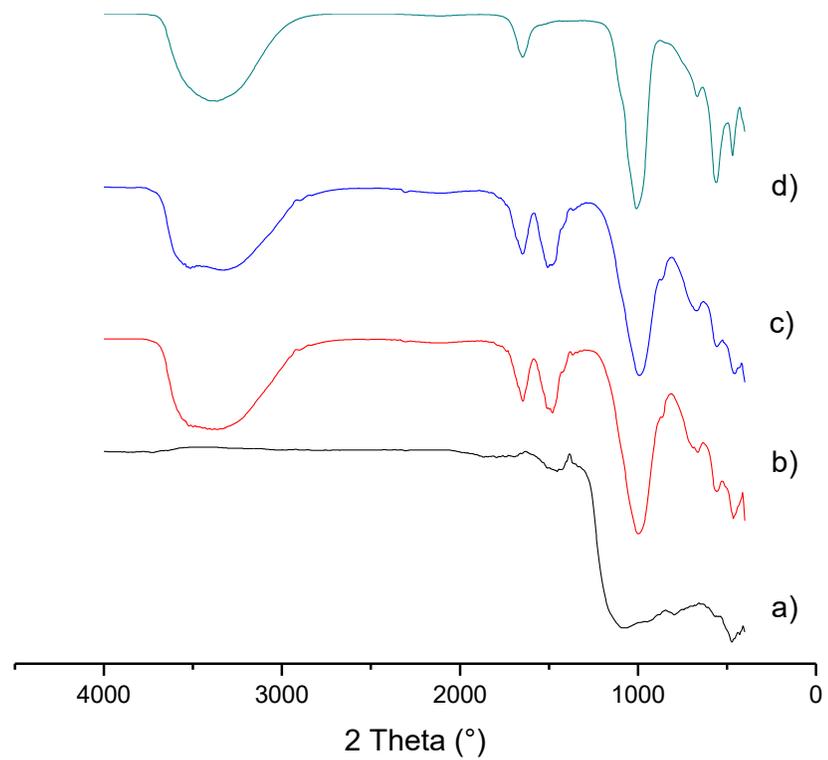
#### 4.3.1.3. Estudio de la formación de zeolita NaA a través de espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La formación de zeolita A sobre la superficie de las partículas de cenizas volantes se corroboró a través de espectroscopía FTIR, de acuerdo a la técnica que se detalla en 3.3.5. En las espectrografías FTIR mostradas en la Figura 4.33 se destaca que no existe una diferencia significativa entre el

espectro de una zeolita A pura y los espectros correspondientes a las muestras D7 a 23 h de reacción y a la D10 a 24 h de síntesis.

Analizando los espectros de las muestras D7 y D10 se puede observar una banda en  $1500\text{ cm}^{-1}$  asociada a los enlaces típicos de las cenizas volantes que no se encuentra presente en el espectro de la zeolita NaA. También se pueden observar algunas diferencias en las bandas situadas a  $463\text{ cm}^{-1}$  y  $669\text{ cm}^{-1}$  que corresponden al enlace Si-O-Al y a las vibraciones del estiramiento asimétrico Si-O-Al atribuido a la disminución de la pureza del sólido zeolitizado.

En los espectros D7 y D10 las bandas entre  $3331$  y  $3522\text{ cm}^{-1}$  al igual que la banda a  $1645\text{ cm}^{-1}$  corresponden al agua absorbida y la banda a  $1000\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento T-O.



**Figura 4.33** Determinación de la formación de zeolita NaA a través de espectrometría infrarroja por transformada de Fourier. a) ceniza volante, b) muestra D7 a las 23 h de reacción, c) muestra D10 a las 23 h de reacción y d) zeolita NaA pura.

#### **4.3.2 Síntesis hidrotérmica de la Serie 2. Optimización de las mezclas**

El análisis de los resultados obtenidos para la Serie 1 (Tabla 4.3) permite inferir que se puede obtener un sólido rico en zeolita NaA aplicando un pretratamiento adecuado por fusión alcalina (mezclas de ceniza y carbonato de sodio al 50% en peso, calcinadas a 800 °C durante 2 h) y a continuación una síntesis hidrotérmica con una composición química ajustada de la solución de activación. Claramente se determinó que dado la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de las cenizas, debe incorporarse en el batch de síntesis una cantidad adicional de aluminato de sodio para lograr mayores rendimientos en la reacción de obtención de zeolita NaA. Así, para esta Serie, el ensayo para D10, al cual se le incorporó la mayor cantidad de  $\text{NaAlO}_2$ , fue el que presentó la mayor conversión.

La finalidad de los ensayos realizados para la Serie 2 fue estudiar más profundamente la influencia de la alcalinidad y de la variación de la concentración de alúmina sobre el rendimiento de la reacción de obtención de zeolita NaA.

Se planteó una disminución de la alcalinidad en un 10% y 20% tomando como base la muestra D10 conservando la concentración de aluminato de sodio (muestras D17 y D18, respectivamente). También se analizó el incremento de la concentración de alúmina en la solución de activación (20% para D19, 34% para D20, 40% para D21) manteniendo constante la alcalinidad del batch de síntesis. Las composiciones del batch de síntesis para esta serie se indican en la Tabla 3.1.

De acuerdo a los resultados mostrados en la Tabla 4.4 para estos ensayos, disminuyendo la alcalinidad de la solución de activación se

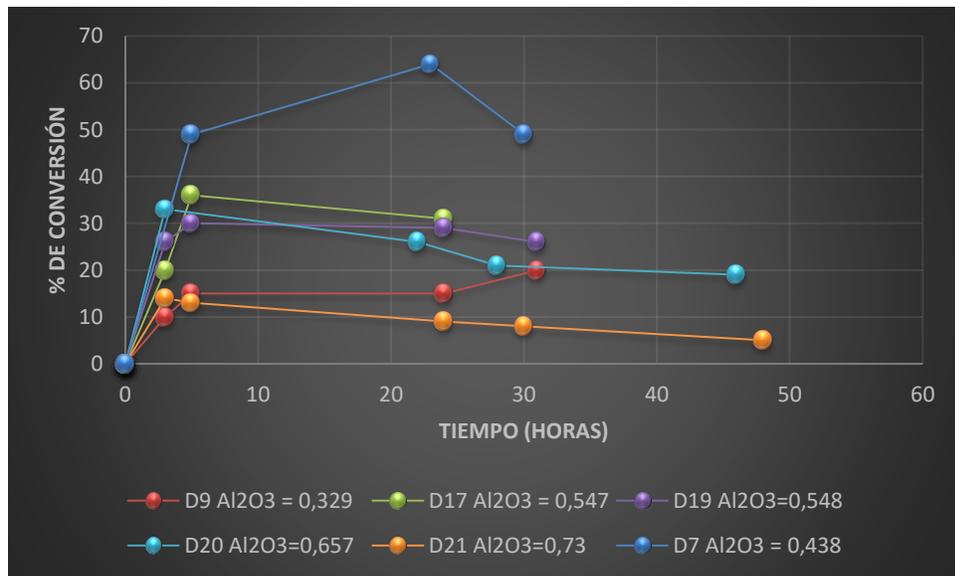
obtuvieron porcentajes aceptables de conversión pero a mayores tiempos de reacción [12], corroborando lo expuesto en el punto 4.3.1.1.

Los incrementos de la concentración de aluminato de sodio manteniendo la alcalinidad ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) constante aceleraron la aparición de zeolita NaA y también se evidenció competitivamente la rápida cocrystalización de cantidades apreciables de HS. Esto último impidió obtener grados de conversión mayores para la zeolita A ya que la reacción se desplazó hacia la generación de HS.

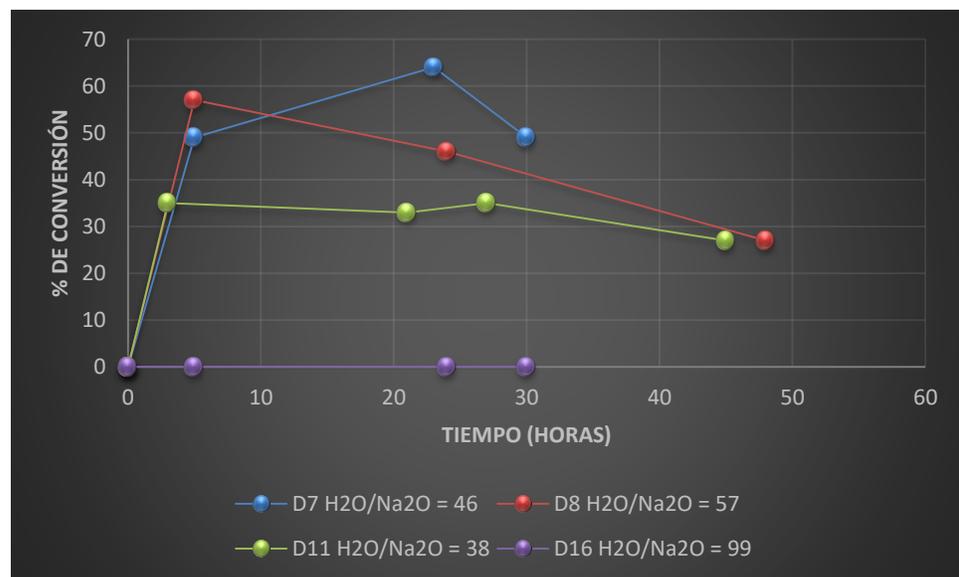
Las Figuras 4.34 y 4.35 presentan respectivamente la evolución de las reacciones realizadas a  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  constante y con concentración de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  constante, ya que es conocido que son factores que gobiernan la síntesis hidrotérmica [13].

Se puede observar que para una relación  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  constante (Figura 4.34) tenemos los máximos porcentajes de conversión entre las primeras y 24 horas de reacción. Los porcentajes de conversión fueron cercanos al 40%, con un máximo de 64% de conversión para la D7. Aquellas reacciones que presentaron un máximo porcentaje de conversión a las primeras horas, mostraron una disminución de la cantidad de zeolita NaA a tiempos mayores. En estos casos la reacción avanzó hacia la producción de un material más estable como lo es la hidroxisodalita.

De acuerdo a la figura 4.35, para una baja relación  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  tenemos una buena conversión a las primeras horas, pero con el aumento de la misma la conversión disminuye.



**Figura 4.34** Evolución de la conversión en zeolita A en el tiempo para las reacciones con relación  $H_2O/Na_2O$  constante.



**Figura 4.35** Evolución de la conversión en zeolita A en el tiempo para las reacciones con relación con  $Al_2O_3$  constante.

### **4.3.3 Síntesis hidrotérmica de la Serie 3 con aplicación de pretratamiento de molienda**

Las Figuras 4.36 a 4.42 muestran los diagramas de difracción para las reacciones D22 a D28, respectivamente.

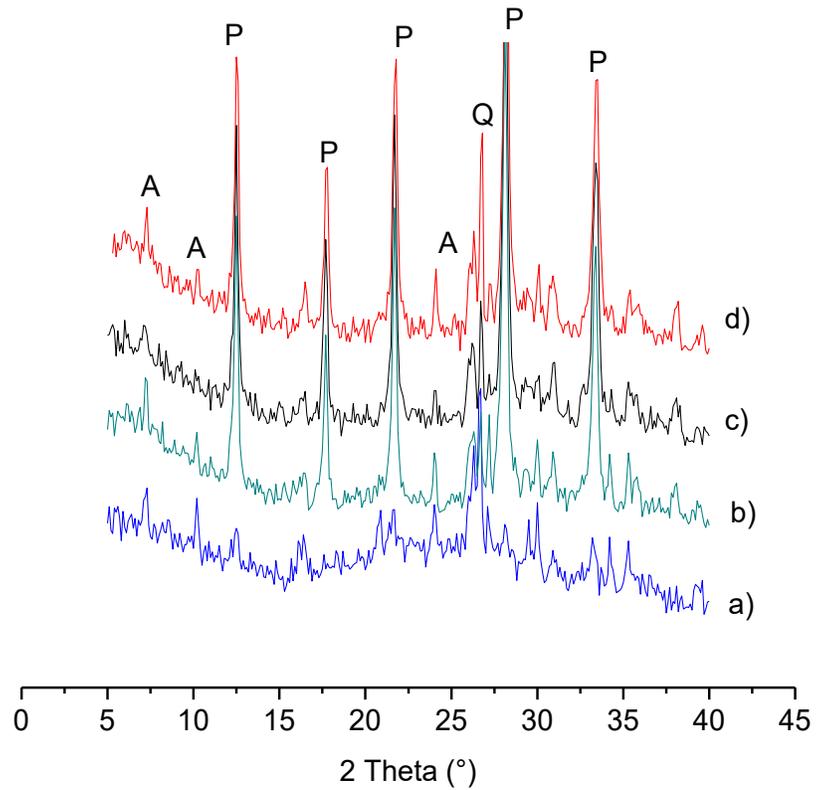
De acuerdo a los diagramas de difracción de rayos X, para las reacciones realizadas con las cenizas que sólo fueron sometidas a tratamiento de molienda a 60, 300 y 600 segundos (ensayos D22, D23 y D24 respectivamente) se obtuvo como componente mayoritario zeolita NaP con trazas de zeolita NaA (Ver Tabla 4.5). Este resultado es similar al obtenido en la síntesis de la ceniza volante sin ningún pretratamiento (D15) o sin carbonato de sodio (D16) si bien se utilizó la composición de la solución de activación de la muestra de mayor rendimiento (D7).

Para el mayor tiempo de molienda utilizado (3600 s, D25), se obtuvo una baja conversión en NaA (20%), Tabla 4.5. De acuerdo al análisis de la Figura 4.39, se requerirían más de 3600 s de molienda para producir los cambios estructurales en la ceniza que mejoran la reactividad y permiten altos niveles de conversión en NaA. La falta de orden cristalino, así como la generación de partículas de menor tamaño producen el ensanchamiento y la reducción de la altura de los picos de difracción, como se observó en la muestra obtenida a 3600 s de molienda (Figura 4.3).

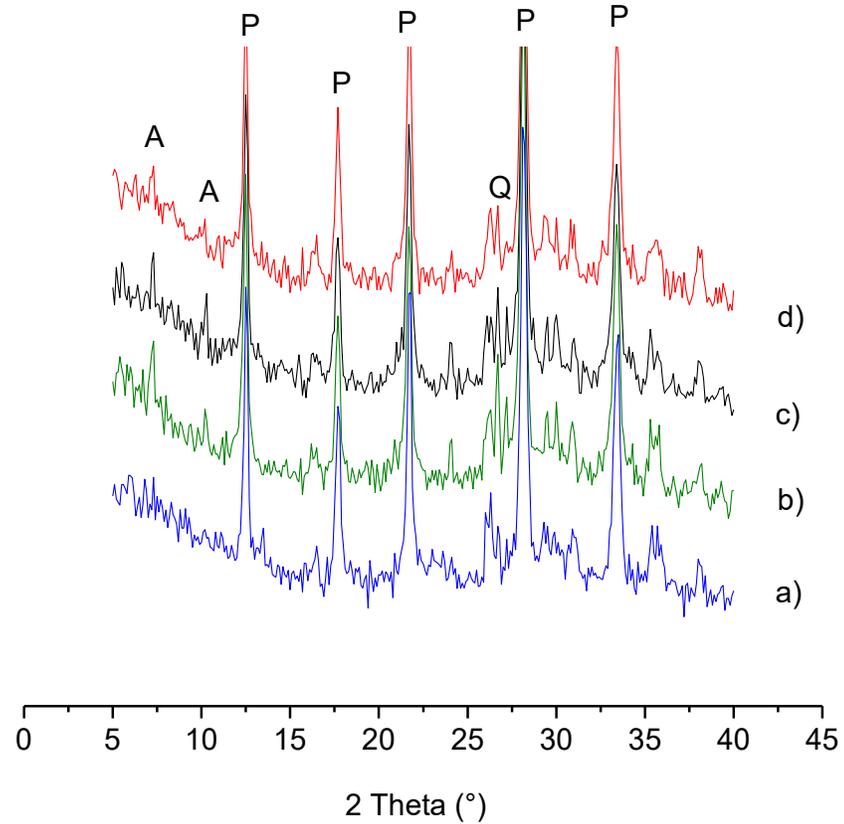
Las muestras sometidas a pretratamientos combinados de molienda y fusión alcalina a 800 °C con 50% de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (D26, D27 y D28) y luego tratadas hidrotérmicamente utilizando la misma composición de la solución de activación correspondiente a D10 permitieron la formación de zeolita NaA (Figuras 4.40, 4.41 y 4.42).

La muestra D26 con 600 s de molienda condujo a obtener a las 3 horas de reacción un 48% de conversión en zeolita NaA, pero se aceleró la formación de HS, Figura 4.40.

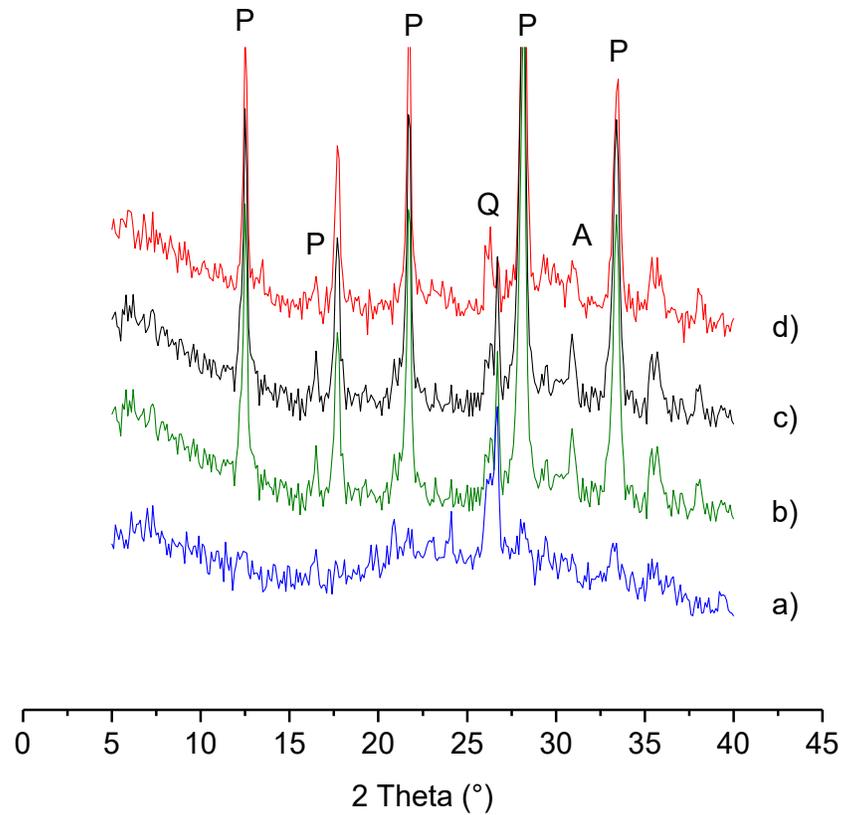
En el caso de los ensayos D27 y D28, el incremento en el tiempo de calcinación desde 2 a 12 h influyó significativamente en los resultados de los rendimientos obtenidos a iguales tiempo de toma de muestra. Así, la muestra D28 la cual fue calcinada durante 12 h alcanzó una conversión del 65% mientras que el sólido calcinado sólo por 2 h mostró en su composición un 54% de zeolita NaA. Comparando las Figuras 4.41 y 4.42 puede inferirse que esta diferencia en los rendimientos podría atribuirse a que luego del pretratamiento la muestra D28 presentó una mayor intensidad de los picos correspondientes a la low carneigeite y a la nefelina y paralelamente una mayor cristalinidad. Tal como se mencionara previamente, el crecimiento de los nuevos polimorfos cristalinos fue notablemente promovido por un aumento del tiempo de calentamiento dando lugar a un incremento de su posterior conversión en zeolita NaA.



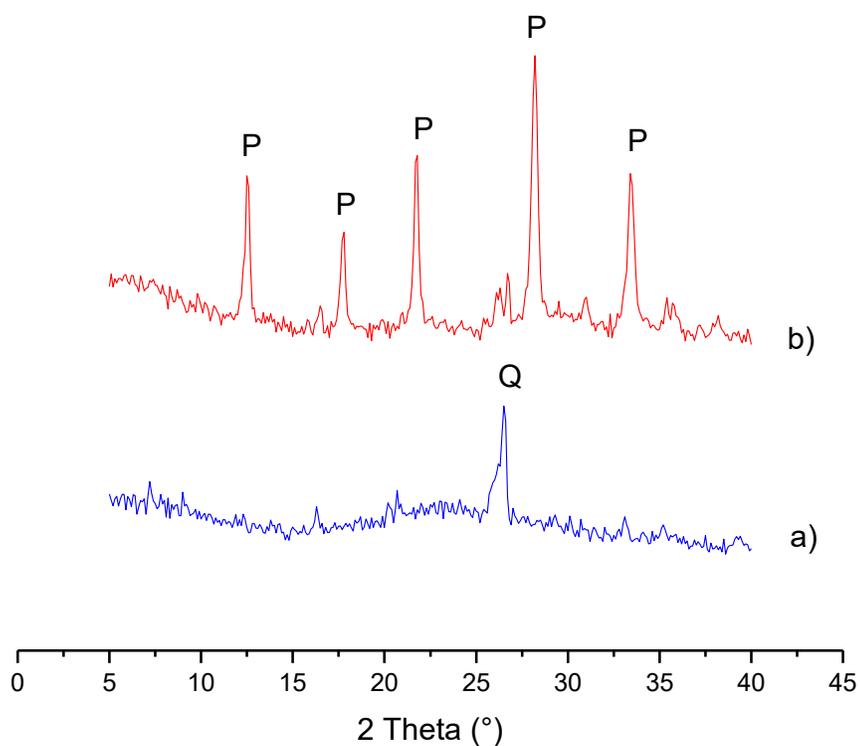
**Figura 4.36** Serie 3. Evolución de las fases cristalinas de la muestra D22 a diferentes tiempos de reacción. a) tiempo cero; b) a las 24 h; c) a las 30 horas y d) a las 48 h. Q: Cuarzo, P: Zeolita P y A: Zeolita A.



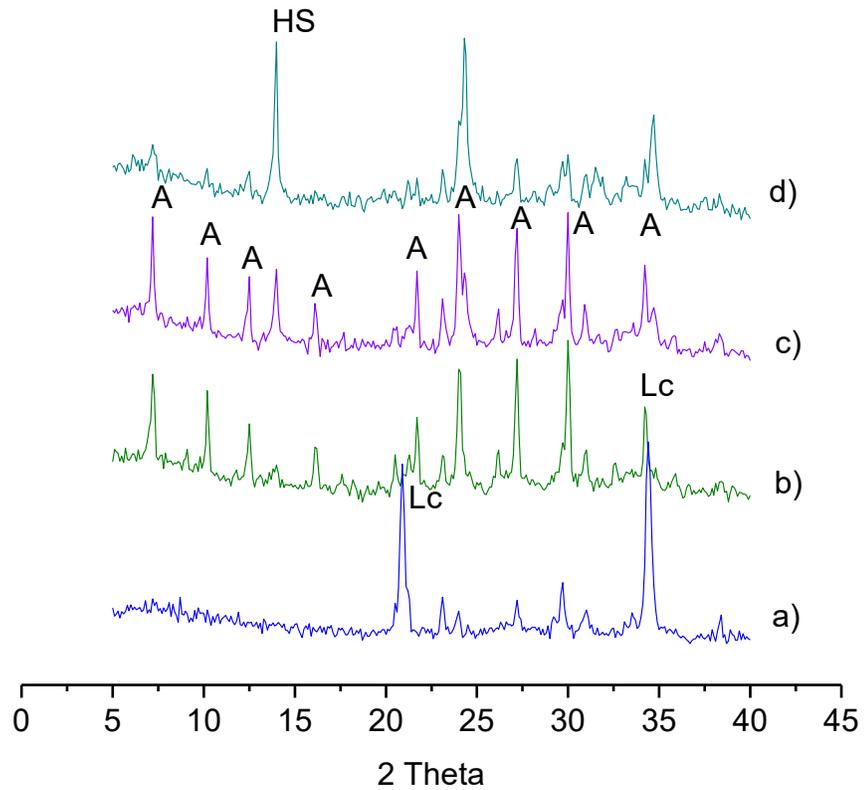
**Figura 4.37** Serie 3. Evolución de las fases cristalinas de la muestra D23 a diferentes tiempos de reacción. a) a las 3 horas; b) a las 24 h; c) a las 30 horas y d) a las 48 h. Q: Cuarzo, P: Zeolita P y A: Zeolita A.



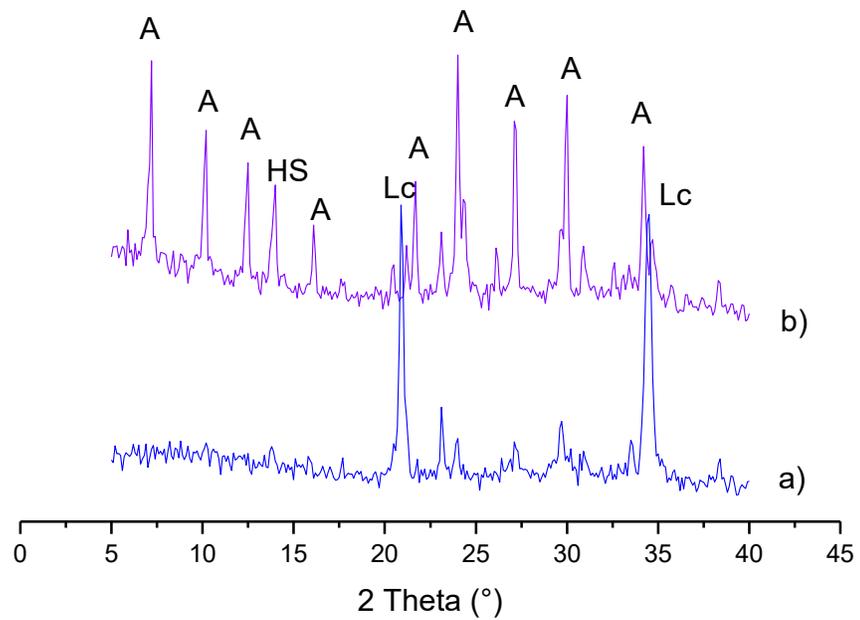
**Figura 4.38** Serie 3. Evolución de las fases cristalinas de la muestra D24 a diferentes tiempos de reacción. a) a las 3 horas; b) a las 24 h; c) a las 30 horas y d) a las 48 h. Q: Cuarzo, P: Zeolita P y A: Zeolita A.



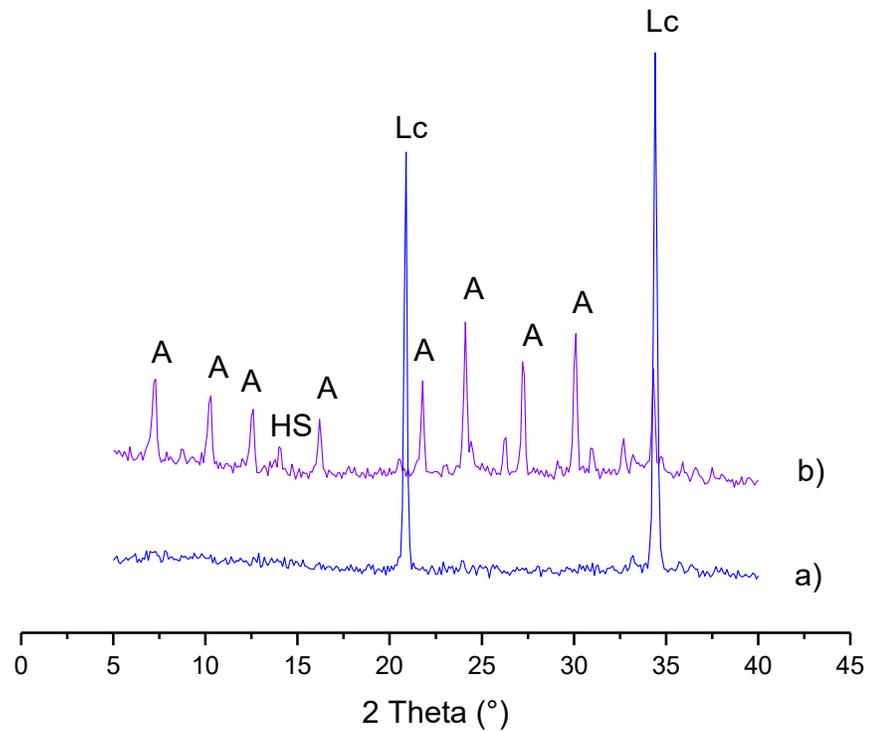
**Figura 4.39** Serie 3. Evolución de las fases cristalinas de la muestra D25 a diferentes tiempos de reacción. a) tiempo cero y b) a las 48 h. Q: Cuarzo y P: Zeolita P.



**Figura 4.40** Serie 3. Evolución de las fases cristalinas de la muestra D26 a diferentes tiempos de reacción. a) tiempo cero, b) a las 3 horas; c) a las 6 h y d) a las 24 horas. HS: Hidroxisodalita y A: Zeolita A.



**Figura 4.41** Serie 3. Evolución de las fases cristalinas de la muestra D27 a diferentes tiempos de reacción. a) tiempo cero y b) a las 6 h. Lc: Low-carneigieita, HS: Hidroxisodalita y A: Zeolita A.



**Figura 4.42** Serie 3. Evolución de las fases cristalinas de la muestra D28 a diferentes tiempos de reacción. a) tiempo cero y b) a las 6 h. Lc: Low-carneigieita, HS: Hidroxisodalita y A: Zeolita A.

#### **4.3.4. Síntesis hidrotérmica de la Serie 4. Evaluación de la influencia del tipo de fundente**

En esta etapa, se evaluó la influencia del tipo y concentración de fundente sobre la clase de sólido obtenido y la conversión en zeolita A. Para ello, se procuró mantener constante la alcalinidad del batch de síntesis utilizando las mismas concentraciones de la solución de activación correspondiente a D10. Las Figuras 4.43, 4.44, 4.45, 4.46, 4.47 y 4.48 muestran los productos de síntesis a diferentes tiempos de reacción para las muestras D29, D30, D31, D32, D33 y D34, respectivamente.

Las reacciones que se llevaron a cabo con muestras pretratadas utilizando NaOH como fundente (D29, D31, D32, D33 y D34) originaron zeolita A.

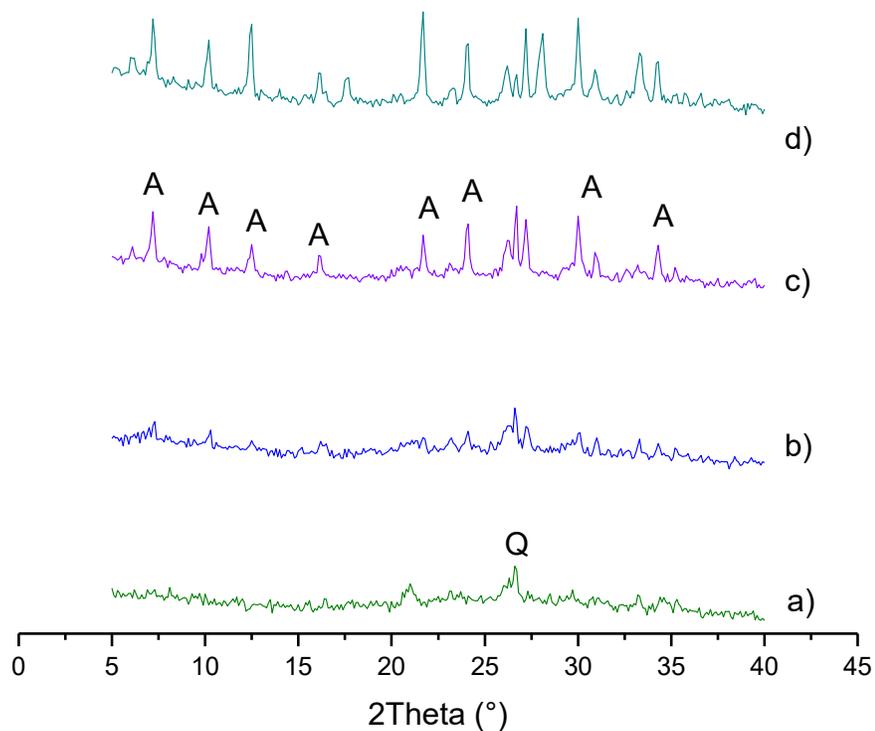
Las muestras pretratadas con baja concentración de NaOH (25%, D29 y D32) condujeron la síntesis hacia la cocrystalización de zeolita P. Incrementando levemente la alcalinidad de la solución de activación para la reacción D32 se observó que rápidamente aparecieron trazas de hidroxisodalita (3 h) y disminuyó el rendimiento de la reacción con respecto a D29, Tabla 4.6.

El incremento en la concentración de NaOH como fundente propició la generación rápida de HS. Como puede observarse en la Figura 4.46, el pretratamiento que incluyó 50% en peso de NaOH (muestra D33), luego de 6 h de reacción generó HS. Sin embargo, un incremento en el tiempo de calentamiento desde 2 h a 24 h, mejoró notablemente la conversión en zeolita A, alcanzando un rendimiento máximo de 42% a las 27 horas de reacción, Figura 4.48.

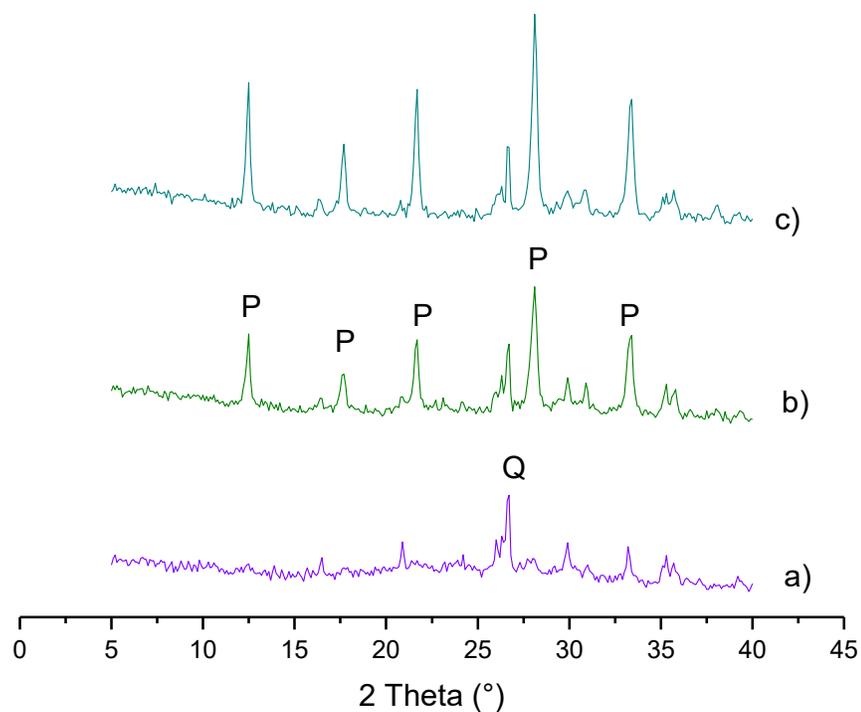
La reacción D30, (pretratada con NaCl como fundente) originó trazas de zeolita P y de zeolita X (Figura 4.43) debido a que la concentración de fundente no fue la suficiente para producir el colapso del cuarzo y la mulita.

#### **4.3.5. Síntesis hidrotérmica de la reacción seleccionada para evaluar potenciales aplicaciones**

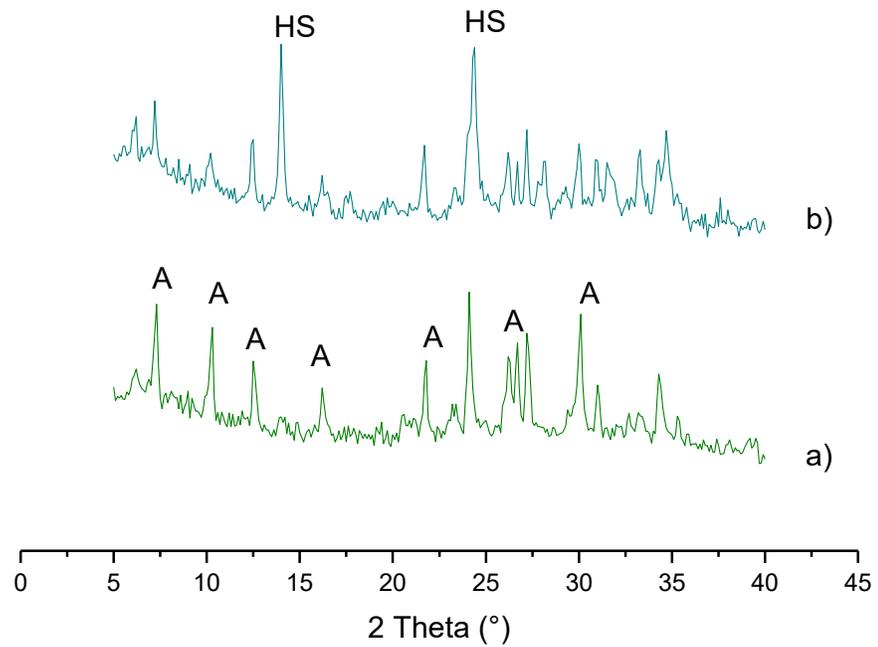
Según los resultados analizados en los puntos anteriores se optó por un pretratamiento de calcinación por 12 horas con la composición que dio mayor conversión utilizando como fundente  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . En la figura 4.49 se indica los DRX del proceso de reacción.



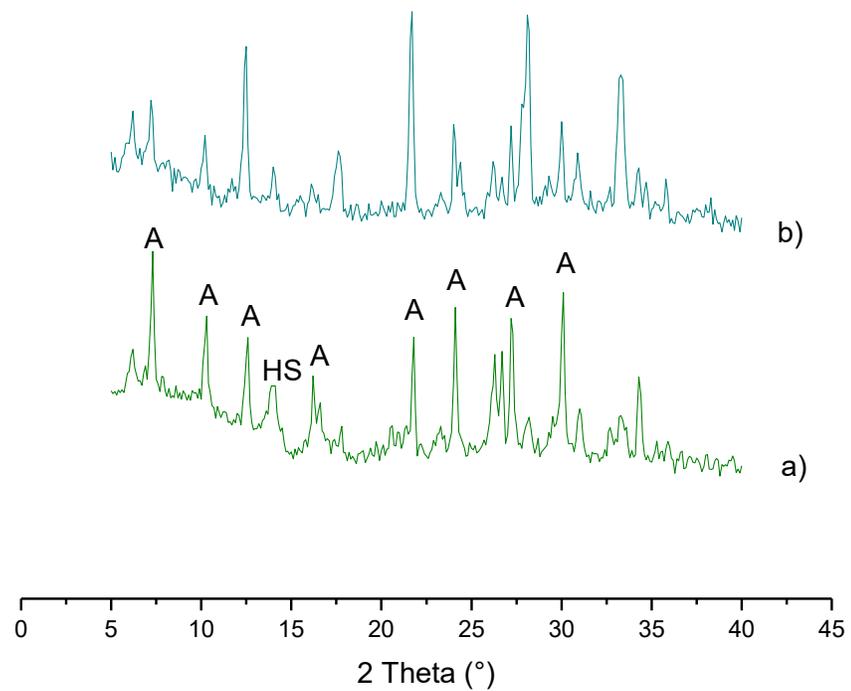
**Figura 4.43** Serie 4. Evolución de las fases cristalinas de la muestra D29 a diferentes tiempos de reacción. a) tiempo cero, b) a las 3 horas, c) a las 6 h y d) a las 24 horas. Q: cuarzo y A: Zeolita NaA.



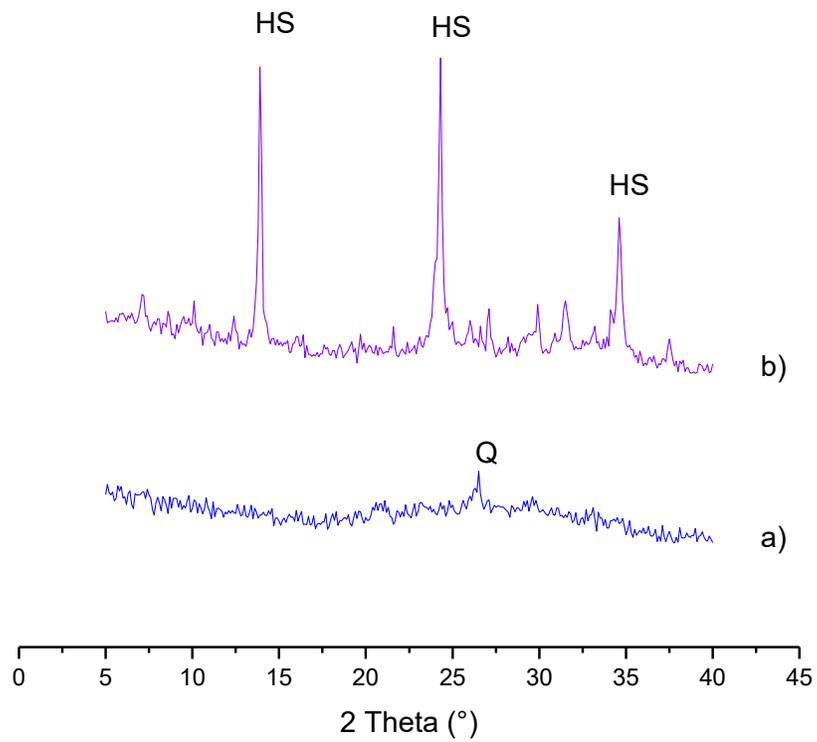
**Figura 4.44** Serie 4. Evolución de las fases cristalinas de la muestra D30 a diferentes tiempos de reacción. a) a las 3 horas, c) a las 6 h y d) a las 24 horas. Q: cuarzo y P: Zeolita P.



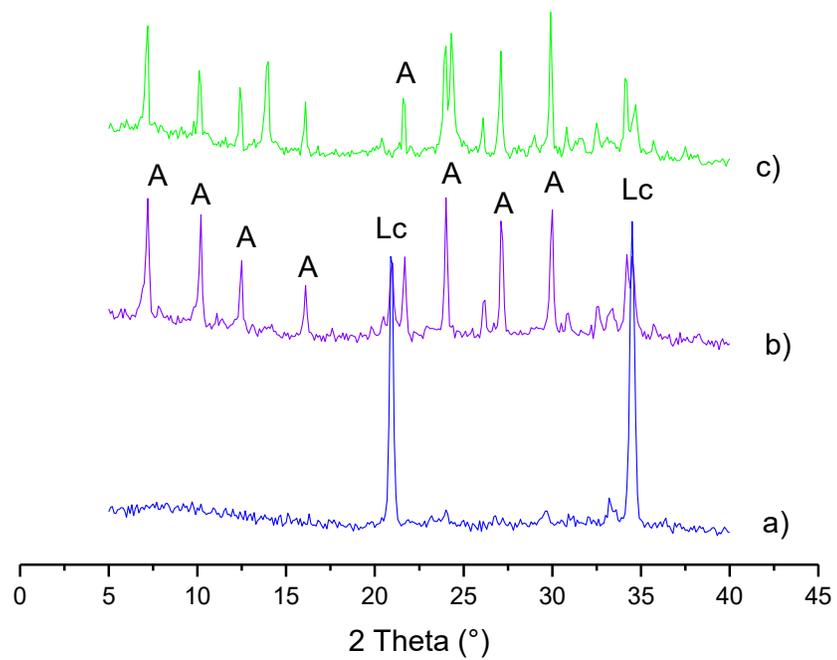
**Figura 4.45** Serie 4. Evolución de las fases cristalinas de la muestra D31 a diferentes tiempos de reacción. a) a las 3 horas y b) a las 24 horas. HS: Hidroxisodalita y A: Zeolita NaA.



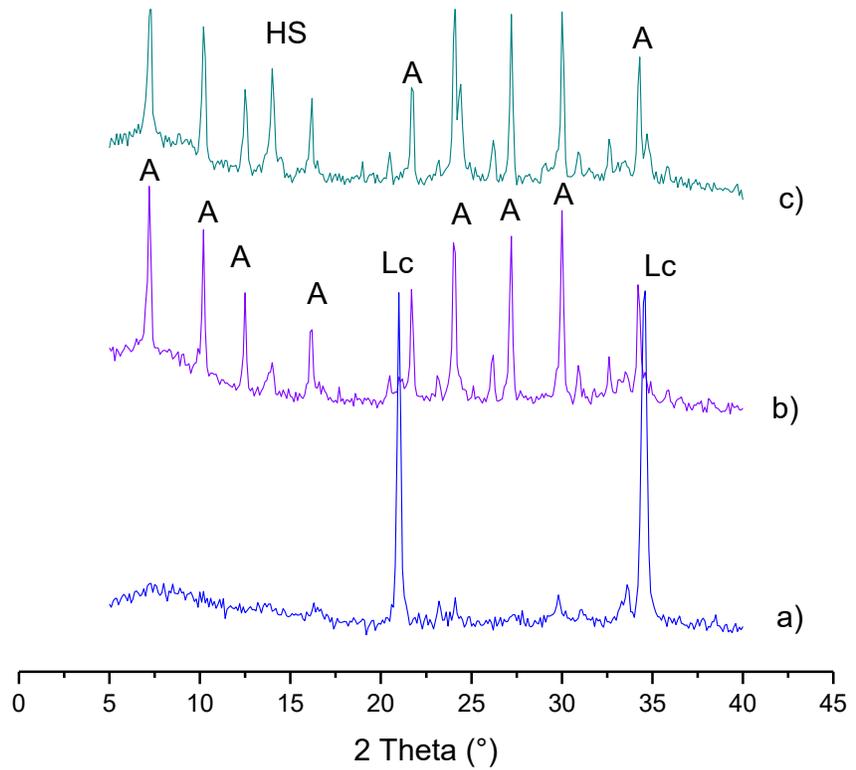
**Figura 4.46** Serie 4. Evolución de las fases cristalinas de la muestra D32 a diferentes tiempos de reacción. a) a las 3 horas y b) a las 24 horas. HS: Hidroxisodalita y A: Zeolita NaA.



**Figura 4.47** Serie 4. Evolución de las fases cristalinas de la muestra D33 a diferentes tiempos de reacción. a) tiempo cero y b) a las 6 horas.  
HS: Hidroxisodalita y Q: Cuarzo.



**Figura 4.48** Serie 4. Evolución de las fases cristalinas de la muestra D34 a diferentes tiempos de reacción. a) tiempo cero, b) a las 6 horas y d) a las 24 horas. Lc: Low-carneigieita y A: Zeolita NaA.



**Figura 4.49** Serie 5. Evolución de las fases cristalinas de la muestra D41 a diferentes tiempos de reacción. a) tiempo cero, b) a las 6 horas y d) a las 24 horas. Lc: Low-carneigieita, HS: Hidroxisodalita y A: Zeolita NaA.

#### **4.4 Referencias**

- [1] Steenbruggen G., Hollman G.G., *Journal of Geochemical Exploration* 62 (1998) 305-309.
- [2] A.G. Patil, A. Mahendran, S. Anandhan, *Silicon* 8 (2016) 159–173.
- [3] R. Hamzaoui, O. Bouchenafa, S. Guessasma, N. Leklou, A. Bouaziz, *Mater. Des.* 90 (2016) 29–37.
- [4] R.M. Torres Sánchez, E.I. Basaldella, J.F. Marco, *J. Colloid Interface Sci.* 215 (1999) 339–344.
- [5] E. Basaldella, R.M. Torres Sánchez, S. Perez, D. Caputo, C. Colella, *Proceedings of the 12th Inter. Zeo. Conf. Mat. Res. Soc.* (1999).
- [6] T. Wajima, K. Sugawara, *Int. J. Soc. Mater. Eng. Resour.* 17 (2010) 47–52.
- [7] Gonzalez M., Firpo N. y Basaldella E.,”, *XVI Congreso Argentino de Catálisis*, (2009).
- [8] H. M. Ritveld, *J. Appl. Crystal* 2 (1969) 65-71.
- [9] E.I. Basaldella, J.C. Paladino, M. Solari, G.M. Valle, *Appl. Catal. B: Environ.* 66 (2006) 186–191.
- [10] A. Molina, C. Poole, *Minerals Engineering* 17 (2004) 167–173.
- [11] N. Shigemoto, H. Hayashi, K. Miyaura, *Selective formation of Na-X zeolite from coal fly ash by fusion with sodium hydroxide prior to hydrothermal reaction*, *J. Mater. Sci.* 28 (1993) 4781–4786.

[12] Jihong Yu, “Introduction to zeolite science and practice”, 3<sup>rd</sup> Revised Edition, Chapter 3, Jilin University, Changchung, China (2007).

[13] A. Kikot, Basaldella E.I., Actas VIII J. Argentinas de Catálisis, Mar del Plata (1993) p. 109.

# **CAPÍTULO V**

## **INMOVILIZACIÓN DE CONTAMINANTES EN MORTEROS**

## 5. Inmovilización de contaminantes en morteros

Las cenizas volantes son usadas como puzolanas para mejorar las propiedades físico-químicas y mecánicas del cemento y hormigón. También desde la antigüedad los materiales zeolíticos han sido utilizados con la misma finalidad. En este capítulo se analiza la viabilidad de incorporar el sólido rico en zeolita A (ceniza volante zeolitizada) contaminado con metales pesados en formulaciones de matrices cementíceas. Para ello, en una primera etapa, se estudian diversas formulaciones de morteros a las cuales se les ha incorporado diferentes concentraciones en peso del sólido zeolitizado. La evaluación de sus propiedades físico-mecánicas se realiza mediante la cuantificación de la resistencia a la flexión, a la compresión y la valoración de la contracción por secado. Asimismo, se evalúa su potencialidad como material puzolánico. Los resultados de los ensayos físico-mecánicos permiten determinar la cantidad máxima de sólido rico en zeolita NaA que puede ser incluido en la formulación de morteros sin producir un deterioro en sus propiedades físico-mecánicas. Una vez determinada la mencionada concentración, se adiciona el sólido zeolitizado intercambiado con  $\text{Cd}^{2+}$  a la formulación de mortero con el fin de evaluar la resistencia a la lixiviación a través de ensayos normalizados. Finalmente, se presentan los resultados de los ensayos de lixiviación los cuales permiten establecer si la encapsulación del  $\text{Cd}^{+2}$  en los morteros diseñados es un método válido y ambientalmente sustentable.

### 5.1 Caracterización de los materiales empleados

Los estudios llevados a cabo para determinar la viabilidad de la incorporación del sólido rico en zeolita NaA en las matrices de cemento se

realizaron utilizando la muestra obtenida en la reacción D41, la cual se denominará como ZCV.

El método de Rietveld aplicado al sólido ZCV obtenido a las 6 h de síntesis confirmó la presencia de 65% de zeolita NaA; 5% de low carnegieite, 3% de nefelina, 3% de hidroxisodalita y 24% de fase amorfa.

Las propiedades físicas de la ceniza volante (CV) y la ZCV se indican en la Tabla 5.1. El análisis químico porcentual de CV, ZCV y el cemento portland se muestran en la Tabla 5.2.

**Tabla 5.1.** Propiedades físicas de la ceniza volante y ZCV

Muestra	Densidad (g.cm <sup>-3</sup> )	Superficie específica por humedad controlada (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
CV	2,20	25,3
ZCV	2,35	306,6

**Tabla 5.2.** Análisis químico porcentual cuantitativo.

Componente (% p/p)	CV	ZCV	Cemento Portland
SiO <sub>2</sub>	62,8	43,6	30,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27,4	31,3	2,69
Na <sub>2</sub> O	0,8	19,7	---
K <sub>2</sub> O	0,7	---	0,41
CaO	1,8	2,3	63,31
MgO	---	1,2	1,79
TiO <sub>2</sub>	1,4	0,5	---
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,4	1,4	0,96

## 5.2 Preparación de morteros de cemento. Propiedades de los morteros frescos, contracción por secado y ensayos mecánicos

Se elaboró una serie de morteros usando el sólido rico en zeolita A obtenido en el ensayo D41 (sin intercambiar con  $\text{Cd}^{+2}$ ) utilizando concentraciones en peso de 5, 10 y 20% (ZCV5, ZCV10 y ZCV20, respectivamente) en reemplazo del cemento. Con el objetivo de comparar el comportamiento de estas muestras en los ensayos físico-mecánicos con morteros formulados con cenizas volantes originales, se prepararon también morteros con 5, 10 y 20% de cenizas volantes (CV5, CV10 y CV20, respectivamente) en reemplazo del cemento. El dosaje de aditivo superplastificante necesario para mantener la trabajabilidad de las mezclas se indica en la Figura 5.1.

Se determinaron las propiedades de los morteros frescos, tales como asentamiento y de peso por unidad de volumen. Los ensayos mecánicos se realizaron de acuerdo a la Norma IRAM 1622, tal como se detalla en el apartado 3.4.3. Todos los ensayos se realizaron por duplicado y se tomó como referencia una muestra patrón (P) de cemento convencional.

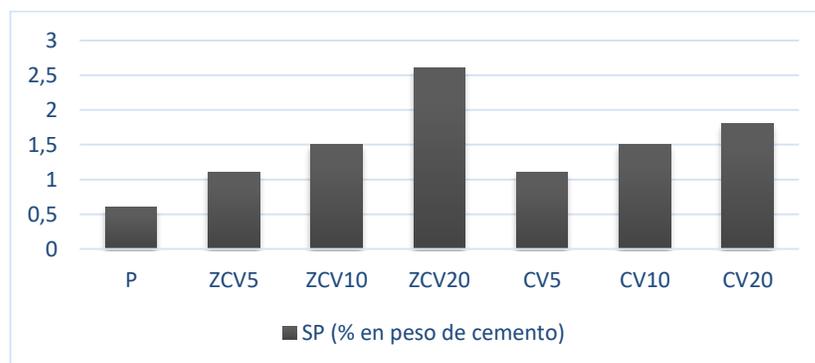


Figura 5.1. Dosaje de aditivo superplastificante.

### 5.2.1 Propiedades de los morteros frescos

En la Tabla 5.3 puede observarse el efecto de la incorporación de diferentes adiciones minerales sobre los valores de asentamiento y de peso por unidad de volumen.

El contenido de la mezcla química se varió para lograr la trabajabilidad suficiente sin modificar el contenido de agua. Como se esperaba, el requisito de superplastificante aumenta en los morteros con CV y principalmente en los que contienen ZCV a medida que aumenta el contenido de adición de zeolita. La mayor demanda de agua y superplastificante de ZCV puede asociarse con la elevada superficie específica que presentan y también con la naturaleza hidrofílica de los cristales de zeolita A. También se puede observar cierta reducción en el peso unitario de los morteros ZCV, lo que puede atribuirse a una disminución en la capacidad de compactación.

Los morteros que contienen ceniza volante como adición no presentaron variaciones en los valores de asentamiento con respecto al mortero de referencia. Como se esperaba, se observa un decrecimiento de la trabajabilidad al reemplazar parte del cemento con zeolita ZCV. Seguramente la elevada área superficial de esta adición mineral incrementa la demanda de agua para mantener la trabajabilidad. También se observa una reducción de la trabajabilidad en ZCV5 con respecto a la muestra de referencia y a CV5, que puede ser asociado al tamaño de partícula que adoptó la ZCV durante la zeolitización.

Con respecto al peso por unidad de volumen, se observa una disminución de sus valores en los morteros moldeados con ZCV que puede ser atribuido a sus propiedades físicas. El mortero elaborado con ZCV requirió una mayor cantidad de aditivo para mejorar la trabajabilidad (Figura 5.1). Es

probable que la estructura cristalina adoptada y la alta superficie específica incrementen la cantidad de agua absorbida por las partículas.

**Tabla 5.3.** Propiedades de los morteros frescos

Mortero	Asentamiento (mm)	PUV (kg.m <sup>-3</sup> )
P	30	2200
ZCV5	10	2040
ZCV10	10	2150
ZCV20	10	2130
CV5	30	2200
CV10	55	2220
CV20	40	2160

### 5.2.2 Resistencia a la flexión y a la compresión

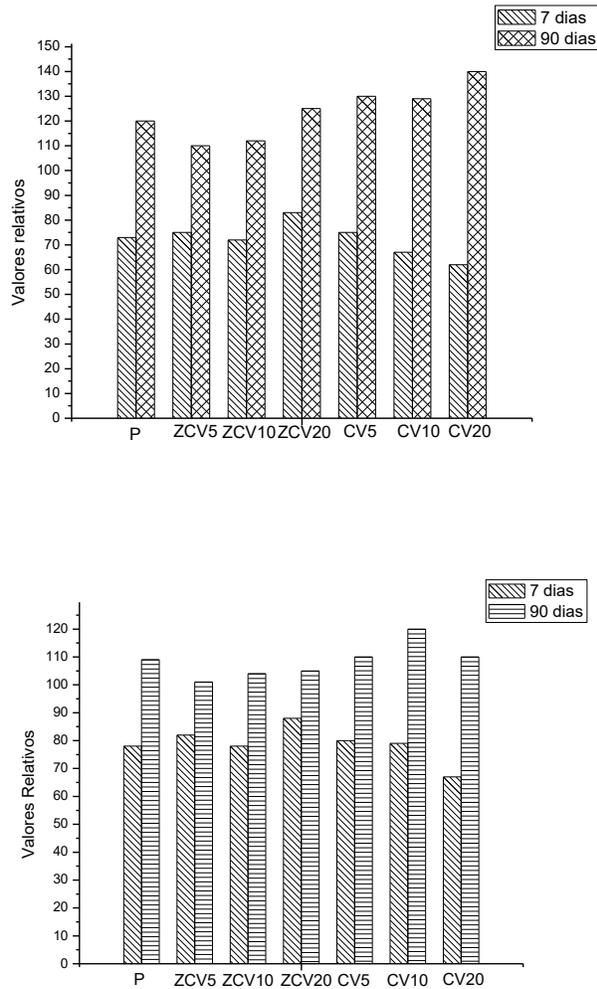
La evolución de la resistencia a la flexión y a la compresión hasta 90 días se muestra en la Tabla 5.4. Como se esperaba, la resistencia aumenta con el tiempo, la ganancia de resistencia es mayor en el caso de los morteros con CV. Los morteros con ZCV muestran valores más bajos que CV, lo que se atribuye a una menor actividad puzolánica y a una menor capacidad de compactación de los morteros con ZCV. La comparación de las relaciones de resistencia a la flexión/compresión (véase Tabla 5.4) demuestra que disminuyen a medida que aumenta la resistencia, como es bien sabido [1]. Los valores más bajos corresponden al mortero de referencia (sin adición de minerales), lo que puede explicarse teniendo en cuenta que las reacciones puzolánicas consumen hidróxido de calcio mejorando las propiedades de la zona de transición y luego, la capacidad de tracción.

**Tabla 5.4.** Propiedades mecánicas

Morteros	Resistencia a la flexión (Mpa)			Resistencia a la compresión (Mpa)			Relación resistencia a la flexión/compresión (%)		
	7d	28d	90d	7d	28d	90d	7d	28d	90d
P	6,5	8,4	9,1	44,6	61,1	73,0	15	14	12
ZCV5	5,4	6,5	6,6	28,9	38,3	40,6	19	17	16
ZCV10	5,1	6,6	6,9	27,7	38,4	43,1	18	17	16
ZCV20	5,2	5,8	5,7	24,2	28,9	36,5	21	20	16
CV5	5,8	7,2	7,8	34,4	46,3	60,2	17	16	14
CV10	5,2	6,6	7,9	31,1	45,8	59,3	17	14	13
CV20	4,3	6,7	7,1	23,1	36,5	50,0	19	18	14

La Figura 5.2 presenta los resultados de las medidas de resistencia a la compresión y a la flexión como valores relativos referidos a los resultados obtenidos a los 28 días. El mayor aumento en la resistencia ocurre entre 7 y

90 días en el caso de los morteros con CV, lo cual es más evidente a medida que aumenta el contenido de CV. La evolución de la resistencia es menor en los morteros ZCV; es posible que la estructura más cristalina de ZCV conduzca a una actividad puzolánica menor. Los valores relativos no son tan diferentes a los observados en el mortero de referencia sin adiciones.



**Figura 5.2.** Valores relativos de resistencia a la compresión (arriba) y a la flexión (abajo) como un porcentaje de la medida a los 28 días.

En la Tabla 5.4 se puede observar que los morteros ZCV muestran menores resistencias que el mortero de referencia o el mortero con CV; sin embargo, se debe enfatizar que una resistencia a la compresión cercana a 40 MPa es compatible con muchas aplicaciones. Desde un punto de vista práctico, la principal ventaja de la adición de ZCV puede asociarse con su capacidad para fijar metales pesados. En estos morteros se incorporaron contenidos de ZCV cercanos a  $100 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  de mortero.

### 5.2.3 Contracción por secado

Para aplicaciones prácticas, la contracción por secado es un parámetro importante relacionado con la durabilidad y la susceptibilidad al agrietamiento de los materiales a base de cemento portland. A medida que aumenta la inestabilidad dimensional, aparecen mayores posibilidades de agrietamiento cuando el material está restringido en sus movimientos. Los aumentos en el requerimiento de agua debido a la incorporación de adiciones de minerales motivan el estudio de esta propiedad.

La Figura 5.3 muestra la evolución de la contracción por secado correspondiente a la serie de morteros. Después del curado húmedo, las muestras se expusieron a condiciones de aire ambiente seco (RH 55%, 23 °C) durante seis meses. Como se esperaba, el mortero de referencia (P) tiene los valores más bajos de contracción. ZCV20 muestra claramente un gran aumento en la contracción, que puede asociarse con los aumentos en la demanda de superplastificante y la menor densidad de la mezcla. Sin embargo, aunque los valores de ZCV5 y de ZCV10 son más altos que los de CV, las diferencias no son significativas. Por lo tanto, se puede concluir que con hasta un 10% de la incorporación de ZCV como reemplazo de cemento no

hubo cambios drásticos en la inestabilidad dimensional en comparación con los morteros de cenizas volante.

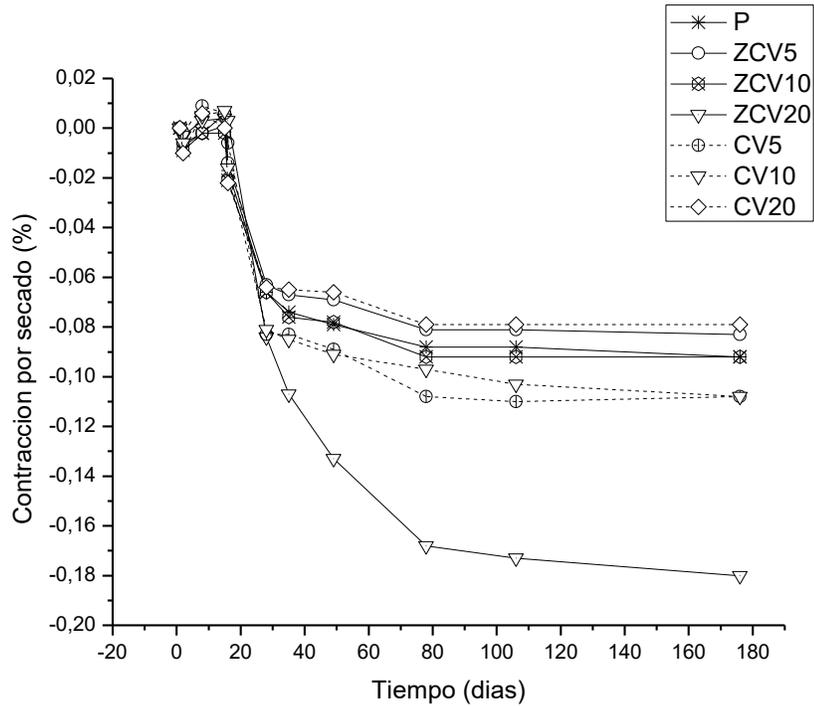
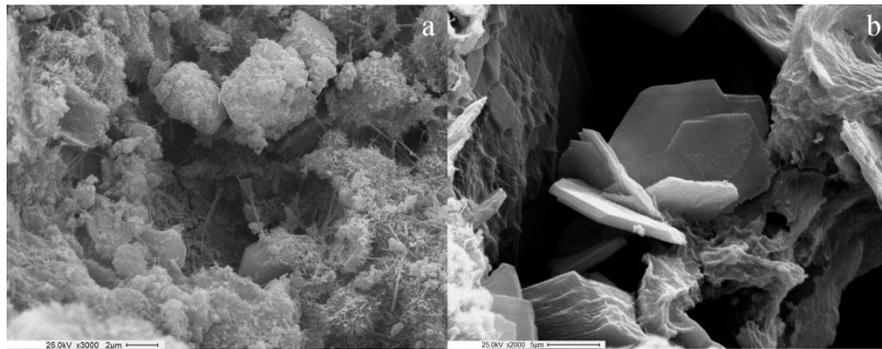


Figura 5.3. Evolución de la contracción por secado.

### 5.3 Microestructura

La morfología microestructural de los morteros fracturados se determinó mediante SEM. Los mencionados morteros fueron curados en agua a 23 ° C durante 8 días y luego expuestos a condiciones de aire ambiente (22 ° C y 55% de HR) durante 6 meses antes de realizar la observación con microscopio.

En la Figura 5.4 puede observarse el mortero de referencia (P). Las imágenes SEM muestran una microestructura típica del mortero de cemento que consiste principalmente en hidratos de silicato cálcico (fases CSH fibrosas o reticulares) en los que se incrustan cristales finos y largos de etringita en forma de aguja (figura 5.4a); también se observan cristales de hidróxido cálcico en forma de lámina (portlandita, Fig.5.4b).

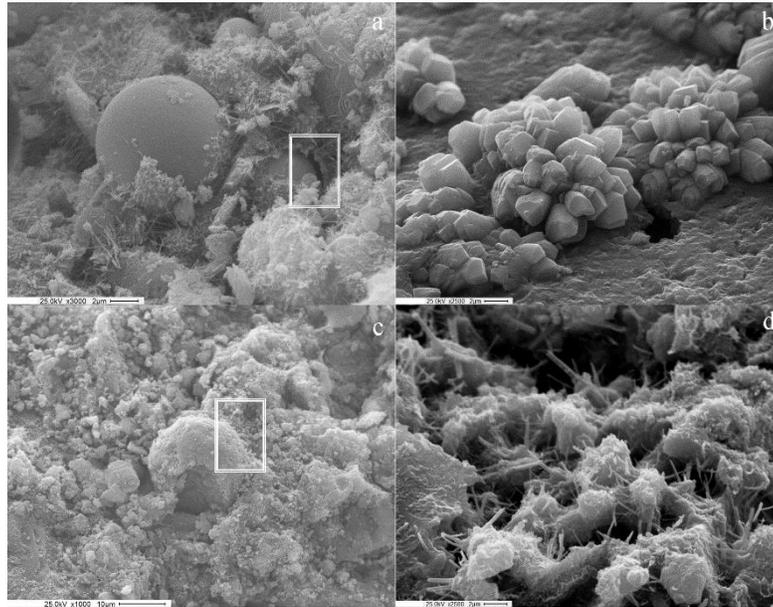


**Figura 5.4** Imágenes SEM de la microestructura del mortero de referencia que muestran una estructura típica que contiene fases de hidrato de calcio con etringita en forma de aguja fina y larga (a) e hidróxido de calcio en forma de lámina (b).

La figura 5.5 corresponde a las imágenes SEM de las áreas de fractura para CV20 y ZCV20. La imagen CV20 (figura 5.5a) evidencia las partículas de cenizas volantes esféricas lisas incluidas en la fase C-S-H así como la presencia de pequeños cristales de carbonato cálcico trigonal (figura 5.5b). Para ZCV20, como se muestra en la Fig. 5.5c y 5.5d, la microestructura del área de fractura parece bastante diferente de las correspondientes a P y a CV20. En la figura 5.5c, se observa claramente la presencia de partículas de ZCV redondeadas, y también se detectan cristales de etringita que rodean las partículas de ZCV. Sin embargo, en esta muestra, los cristales de etringita son más gruesos y más cortos que los encontrados en las muestras P y CV20

(figura 5.5d). Estudios recientes han informado sobre la influencia de la adición de superplastificante en el tamaño del cristal, la morfología y la cantidad de cristales de etringita formados [2]. En el presente análisis, la cantidad incrementada de superplastificante, basado en naftaleno incorporado a ZCV20 (2,6% en peso) para mejorar la trabajabilidad, podría modificar la cristalización de etringita. Además, se observa claramente la formación de calcita cuando se incorporan partículas de ceniza zeolitizadas al mortero, como se evidencia en ZCV20 (Fig. 5.5).

Se han encontrado otras diferencias cuando se comparan las interfaces de los morteros de cemento elaborados con cenizas volantes y con partículas de las cenizas zeolitizadas. En los morteros que contienen CV, las imágenes SEM correspondientes al área de fractura muestran partículas lisas de ceniza volante casi libres de productos de hidratación (figura 4a), lo que indica que los productos de hidratación se adhieren ligeramente a la superficie de la ceniza volante. Por el contrario, las imágenes SEM de morteros fracturados ZCV muestran las partículas de cenizas volantes zeolitizadas densamente cubiertas por productos de hidratación (Fig. 4c).



**Figure 5.5** Imagen SEM de los morteros CV20 y ZCV20 fracturados. Las interfaces están marcadas con cuadrados blancos en (a) y (c) para CV20 y ZCV20, respectivamente. (b) Trazas de calcita en CV20. (d) Cristales de etringita semejantes a agujas cortas y largas en el interior del mortero ZCV20.

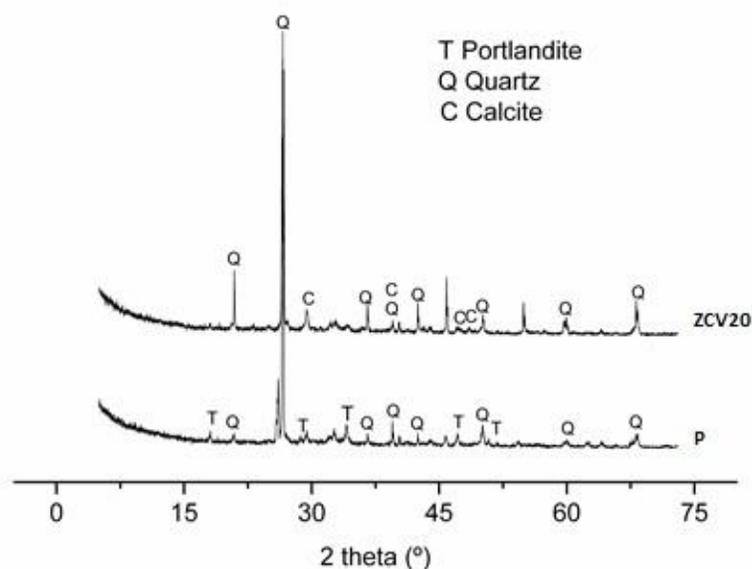
La figura 5.6 muestra los análisis de DRX de muestras tomadas de los morteros P y ZCV. Como puede verse la presencia de cuarzo (pdf# 46-1045) fue detectada en ambas muestras. La alta concentración de arena natural en los morteros (1:3 relación cemento/arena) justifica la enorme intensidad de los picos del cuarzo. Adicionalmente, en los dos morteros de cemento, los difractogramas de DRX claramente demuestran un bajo porcentaje de fase amorfa.

Si bien la etringita puede ser observada en las imágenes SEM, los análisis DRX no permitieron detectar esta fase cristalina. En efecto, una de las razones de esta contradicción puede estar basada en que, durante el curado se ha formado una muy baja cantidad de cristales con una elevada dispersión en la matriz de cemento. Además, la etringita podría haber sido consumida por la reacción con hidroxaluminato de calcio para formar fases de hidrosulfoaluminato durante la hidratación del cemento.

Los cristales de hidróxido de calcio (porlandita, pdf# 78-0315) están presentes en el mortero de referencia incluso después de 6 meses de exposición a condiciones de aire seco (22 ° C y 55% de HR). Sin embargo, no se observa portlandita en la muestra que contiene zeolita (ZCV20), y se detectó una nueva fase correspondiente a carbonato de calcio (calcita, pdf # 86-2334).

Los máximos de difracción correspondientes a la ceniza volante original y a la zeolita NaA no se detectaron en los difractogramas XRD de CV20 y ZCV20. Estos resultados son consistentes con el bajo contenido de estos minerales en los morteros preparados. Los picos que se evidencian en el mortero CV20 (no se muestran) corresponderían principalmente a hematita (pdf # 73-0603), cuarzo y mullita (pdf # 79-1457) [3]. En base a las mismas razones, las señales para la zeolita NaA (pdf # 89-8015) están ausentes en el

patrón de difracción de rayos X. Es importante mencionar que el contenido de zeolita A calculado para el mortero ZCV20 fue de aproximadamente 3%.



**Figura 5.6** Difractogramas del mortero patrón (P) y del mortero ZCV20 (MZCV20).

#### 5.4 Inmovilización de cadmio en matrices cementíceas

En esta etapa, se formularon y elaboraron pastas de cemento a las cuales se le incorporó, en reemplazo de un porcentaje de cemento, el sólido rico en zeolita A intercambiado con  $\text{Cd}^{+2}$ . Se seleccionó un 10% de reemplazo contemplando que este valor fue óptimo en los ensayos físico-mecánicos previamente realizados. Los ensayos descriptos condujeron a establecer si la

encapsulación del  $\text{Cd}^{+2}$  en los morteros permite evitar la lixiviación en medio acuoso de este catión de metal pesado.

#### 5.4.1 Procedimiento de intercambio catiónico

Como se mencionara previamente en el punto 3.2.1, el proceso de intercambio catiónico se realizó poniendo en contacto y bajo agitación 3 g de ZCV con 1 litro de solución cuya concentración de  $\text{Cd}^{+2}$  se ajustó a  $135 \text{ mg.L}^{-1}$ . La solución fue obtenida por disolución de  $\text{CdCl}_2\text{H}_2\text{O}$  en agua desmineralizada. El pH fue ajustado a 5,4 la precipitación del hidróxido de cadmio, el tiempo de contacto fue 150 minutos. Luego de finalizado el proceso, el líquido fue separado del sólido por filtración. Las fases sólidas fueron secadas a  $110^\circ\text{C}$ . La concentración de cadmio al inicio del proceso de intercambio, a diferentes tiempos y finalmente en la fase de líquido remanente fue determinado por espectroscopia de absorción atómica (AA) [4].

De acuerdo a los análisis de AAs, proceso de intercambio catiónico permitió incorporar 22% peso de Cd en el material ZCV (ZCVCd). La tasa de absorción de  $\text{Cd}^{+2}$  usando la ceniza volante zeolitizada fue medida a diferentes tiempos en las condiciones descritas en el párrafo anterior. Los cationes de  $\text{Cd}^{+2}$  fueron rápidamente removidos al comienzo al proceso de intercambio catiónico (85% peso a los 20 minutos). Para maximizar la concentración de Cd en la muestra zeolitizada, el tiempo de contacto seleccionado duplicó el tiempo necesario para alcanzar el comienzo de la meseta máxima en la curva de captación de Cd frente al tiempo.

#### 5.4.2 Elaboración de las pastas de cemento

Para los estudios de lixiviación, se elaboraron tres tipos de muestras correspondientes a pastas, es decir sin incorporación de arena en la formulación. Se decidió moldear pastas para evitar la interferencia de la arena en las imágenes adquiridas por SEM. Se elaboró una pasta de referencia (PR) usando una relación de agua/cemento de 0,40, otra con 10% de ZCV (PZCV) y finalmente otra pasta incorporando ZCV intercambiada con cadmio (PCd-ZCV). Las muestras fueron moldeadas como prismas rectangulares de 30x30x220 mm<sup>3</sup>. Se desmoldaron luego de un día y después fueron curadas en agua a 23°C.

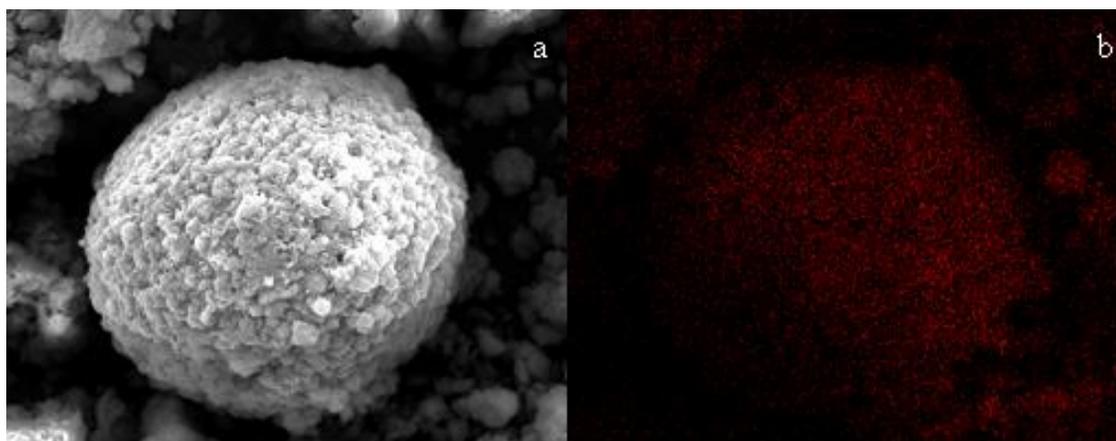
Los ensayos de flexión y compresión fueron realizados a los 28 días de curado. La Tabla 5.5 presenta las propiedades mecánicas medidas después del curado en húmedo de las pastas de cemento que se prepararon para evaluar la capacidad de ZCV para inmovilizar metales pesados. Los valores relativos entre las resistencias PR, PZCV y PCd-ZCV son comparables con los encontrados en la serie de morteros.

**Tabla 5.5** Propiedades mecánicas de las pastas de cemento.

Pasta	Resis. a la flexión (MPa)	Resis. a la compresión (MPa)	Relación Resis. a la flexión/compresión (%)
PR	8.0	61.6	13
PZCV	4.2	46.6	9
PCd-ZCV	2.8	28.0	10

Adicionalmente, el material fracturado fue utilizado para realizar las imágenes SEM y el test de lixiviación normalizado.

Como puede verse en el análisis de SEM-EDX que se muestra en la Figura 5.7, los cationes de cadmio fueron encontrados homogéneamente distribuidos en la ceniza volante zeolitizada luego del procedimiento de intercambio. Los cationes de cadmio reemplazan a los cationes de sodio para contrabalancear la carga negativa de la estructura de la zeolita A. Los puntos rojos indican que el  $Cd^{+2}$  está presente en los cubos atribuidos a la zeolita A que han cristalizado en la superficie del producto ZCV.



**Figura 5.7.** Análisis SEM-EDX de PCd-ZCV, mostrando la misma área seleccionada en ambas figuras. a) Imagen SEM de PCd-ZCV. b) Mapeo EDX de cadmio correspondiente a la micrografía mostrada en a).

### 5.5 Resultados del test de lixiviación

El análisis de lixiviado fue hecho usando muestras tomadas del mortero PCd-ZCV usado previamente en el ensayo de resistencia mecánica.

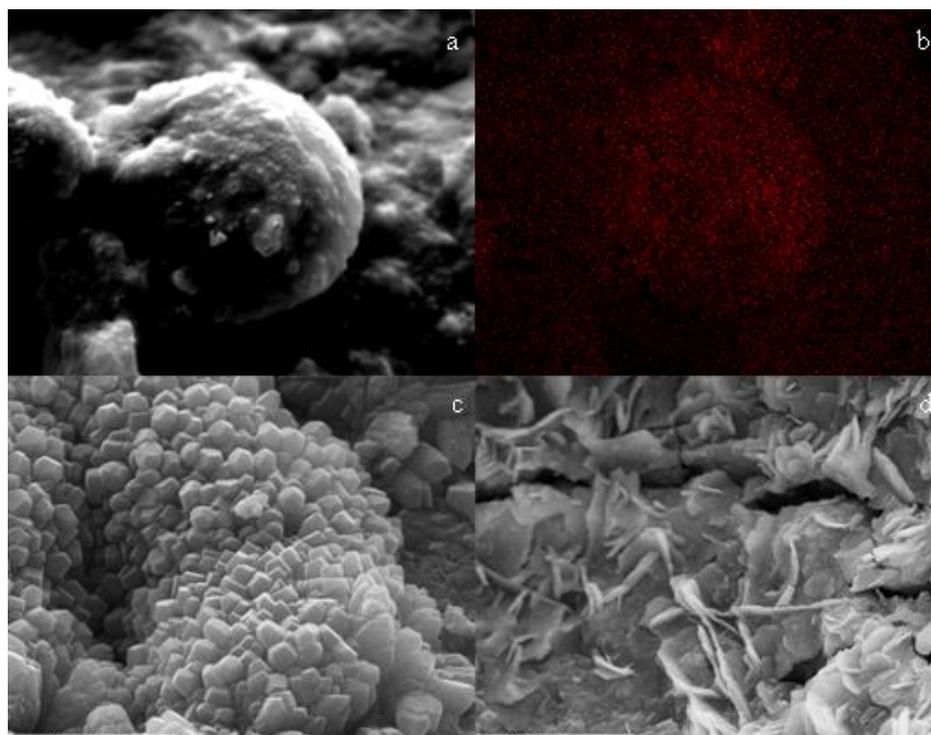
De acuerdo a los resultados del análisis por AAs, el catión  $\text{Cd}^{+2}$  no fue detectado en el agua de curado de la pasta PCd-ZCV en la cual la muestra fue inmersa en condiciones estáticas.

En el test de lixiviado normalizado llevado a cabo con la muestra de PCd-ZCV, la concentración de  $\text{Cd}^{+2}$  en la fase líquida fue  $4 \cdot 10^{-2}$  ppm. Las condiciones dinámicas del test normalizado favorecieron la lixiviación de cationes pero en valores muy bajos, mucho menores a los límites permisibles ( $0,1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) establecido por la Res. 336/2003 de la Autoridad del Agua de Buenos Aires, Argentina.

La Figura 5.8 muestra sectores de la pasta PCd-ZCV luego del test de lixiviado. Cabe mencionar que la pasta fue molida luego ensayo y se tomó arbitrariamente una muestra para realizar la microscopía. Las Figuras 5.8a y 5.8b muestran las imágenes SEM de una partícula del sólido zeolitizado conteniendo Cd, incluida en la pasta PCd-ZCV. La imagen 5.8a muestra la superficie de la ceniza volante zeolitizada intercambiada con  $\text{Cd}^{+2}$  (ZCVCd) en la cual los cristales cúbicos típicos de la zeolita A no pudieron ser apreciados. En la Fig. 5.8b puede apreciarse el mapeo de  $\text{Cd}^{+2}$ , lo cual confirma el  $\text{Cd}^{+2}$  permanece remanente en la estructura zeolítica luego del test de lixiviado.

Adicionalmente los análisis EDX y XRD permitieron detectar una significativa cantidad de cristales de carbonato de calcio (Calcita, Fig. 5.8c). También pudieron observarse numerosas estructuras irregulares en forma de hoja correspondiente a la fase hidrosulfoaluminato ( $\text{C}_4\text{ASH}_{12}$ ) [5] las cuales podrían haberse generado debido a la reacción de hidroaluminación (Fig. 5.8d).

De este modo, la incorporación de zeolita intercambiada con cadmio en la pasta PCd-ZCV podría aumentar la formación de calcita y hidroaluminatos en los poros capilares luego del test de lixiviación. Este hecho podría contribuir a aumentar la densidad de la pasta, mejorar la resistencia a la lixiviación [6].



**Figura 5.8.** Pasta PCd-ZCV luego del test de lixiviado. a) SEM de la partícula del sólido zeolitizado intercambiado con  $\text{Cd}^{+2}$  incluida en la pasta PCd-ZCV. b) Mapeo de EDX del  $\text{Cd}^{+2}$  en la zona correspondiente a (a). c) Alto contenido de calcita en la pasta PCd-ZCV. d) Fase  $\text{C}_4\text{ASH}_{12}$ .

## 5.6 Referencias

- [1] Shetty M.S., “Concrete technology”, S. Chand & Company Ltd, (2005).
- [2] Shi C., Zhang G., He T., Li Y., Effects of superplasticizers on the stability and morphology of ettringite. *Constr. Buil. Mat.* 112 (2016) 261–266.
- [3] Monzón J.D., Pereyra A.M., Conconi M.S., Basaldella E.I., Phase transformations during the zeolitization of fly ashes. *J. Environ. Chem. Eng.* 5(2) (2017) 1548-1553.
- [4] Gonzalez M.R., Pereyra A.M., Torres Sanchez R.M., Basaldella E.I., Chromium removal by zeolite-rich materials obtained from an exhausted FCC catalyst: influence of chromium incorporation on the sorbent structure. *J Colloid Interf. Sci.* 408 (2013) 21-24.
- [5] Girskas G., Skripkiunas G., *Constr. Buil. Mater.*, 142 (2017) 117–127.
- [6] Nagrockiene D., Girskas G., Skripkiunas G., *Constr. Buil. Mater.* 66 (2014) 45–52.

**CAPÍTULO VI**

**ESTUDIOS CINÉTICOS DEL**

**PROCESO DE**

**INTERCAMBIO CATIONICO**

**CON Cd<sup>+2</sup>**

### 6.1 Proceso de intercambio catiónico con $\text{Cd}^{+2}$ . Estudios cinéticos.

El incremento de las actividades del sector industrial ha conducido al aumento del vertido de efluentes acuosos residuales en cuerpos superficiales de agua. Resulta común encontrar en estos efluentes elevadas concentraciones de metales pesados. El  $\text{Cd}^{+2}$  es un catión que comúnmente puede hallarse en las aguas residuales de numerosas actividades industriales. El máximo nivel permitido en agua de conductos pluviales de acuerdo a la legislación de la Provincia de Buenos Aires es  $0.1 \text{ mg.L}^{-1}$  [1]. Las técnicas comúnmente utilizadas para la eliminación de cationes en solución acuosa, incluyen precipitación con productos químicos, filtración a través de membranas, extracción con solvente, electrólisis, ósmosis inversa, entre otros. Algunas de las aplicaciones de estos métodos son costosas e ineficientes a bajas concentraciones del catión. En este capítulo, se presenta el estudio de la cinética del proceso de intercambio catiónico con  $\text{Cd}^{+2}$  utilizando como matriz la ceniza volante convertida en un material rico en zeolita NaA. Se determinaron además los parámetros cinéticos y el modelo que mejor se ajusta al proceso.

### 6.2 Determinación de la capacidad de intercambio de la ceniza volante zeolitizada con respecto al $\text{Cd}^{+2}$ .

El producto de reacción del ensayo D41 fue utilizado para realizar el proceso de intercambio catiónico. El intercambio con cadmio se llevó a cabo de acuerdo al método previamente descrito en el punto 3.2.1. El batch incluyó 1 L de solución de  $\text{Cd}^{+2}$  a distintas concentraciones ( $40 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $135 \text{ mg.L}^{-1}$  y  $500 \text{ mg.L}^{-1}$ ) en contacto con el material rico en zeolita NaA (D41). Asimismo se estudiaron dos relaciones entre la masa de sólido y un litro de solución ( $S/L=1$  y  $S/L=3$ ) con el fin de comparar la efectividad del material. El pH bajo

agitación continua fue medido para cada uno de los diferentes ensayos a 20°C.

Los estudios cinéticos involucraron tomar muestras de la suspensión a tiempos predeterminados. El líquido fue separado del sólido por filtración. El sólido fue secado a 100°C. La concentración de cadmio al inicio de proceso y para cada tiempo bajo estudio fue determinado en la fase líquida a través espectroscopia de absorción atómica (AAS).

La Tabla 6.1 muestra la evolución de la concentración de cadmio para 1 g y 3 g de sólido rico en zeolita NaA (D41) en soluciones cuya concentración fue ajustada a 40 mg.L<sup>-1</sup>, 135 mg.L<sup>-1</sup> y 500 mg.L<sup>-1</sup> de Cd<sup>+2</sup>.

**Tabla 6.1.** Concentración de Cd<sup>+2</sup> en la fase líquida.

Tiempo (min)	Ci=40 mg.L <sup>-1</sup>		Ci=135 mg.L <sup>-1</sup>		Ci=500 mg.L <sup>-1</sup>	
	S/L=1	S/L=3	S/L=1	S/L=3	S/L=1	S/L=3
	C <sub>f</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )					
0	39,42	39,18	134,60	134,50	498	499
1	0,41	0,80	0,97	0,94	423	170
5	0,39	0,30	0,96	0,74	376	156
20	0,35	0,20	0,85	0,65	333	30,00
60	0,32	0,17	0,76	0,54	297	15,00
120	0,29	0,15	0,56	0,45	270	3,65
150	0,27	0,09	0,48	0,37	255	2,86
1440	0,26	0,05	0,40	0,09	228	1,36

\*Ci=concentración inicial de Cd<sup>+2</sup>

\* S/L=Relación sólido-líquido

\*C<sub>f</sub>= Concentración final 1

Según puede observarse en la Tabla 6.1, los ensayos realizados a baja concentración de  $\text{Cd}^{+2}$  en la solución ( $40 \text{ mg.L}^{-1}$  y  $135 \text{ mg.L}^{-1}$ ) produjeron, independientemente de la relación sólido/líquido, una abrupta disminución de la concentración del catión en la solución del batch de intercambio inmediatamente al comienzo del ensayo. Así, transcurrido 1 minuto de ensayo, pudo observarse que la concentración del catión en el líquido de la suspensión que se tomó como muestra para realizar la determinación por AAs fue muy baja. Este hecho podría fundamentarse por el aumento del pH que se produjo al incorporar el sólido zeolitizado en el batch de síntesis, ya que a valores de pH mayores a 9 se produce la precipitación del  $\text{Cd}^{+2}$  como  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  (Tabla 6.2).

Contrariamente, el incremento de la concentración de la solución de intercambio a  $500 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Cd}^{+2}$  produjo una reducción progresiva del catión en la solución en contacto con el sólido zeolitizado para ambas relaciones S/L utilizadas. Este hecho podría deberse a que las condiciones de alcalinidad en el batch de intercambio no fueron favorables para la precipitación de hidróxido de cadmio y el fenómeno que gobernó el proceso de remoción fue el de intercambio catiónico.

Es importante notar que en los ensayos en los cuales se utilizó una concentración de Cd en la solución de  $40$  y  $135 \text{ mg/L}^{-1}$ , el valor remanente del catión en la solución a las 24 horas de ensayo resultó menor al límite permitido por [1].

Comparando la efectividad de las relaciones S/L, para las concentraciones de Cd en la solución de  $40$  y  $135 \text{ mg/L}^{-1}$  se observó que no influyeron significativamente en la remoción (Tabla 6.1). Sin embargo, para la mayor concentración utilizada ( $500 \text{ mg/L}^{-1}$ ) la relación  $\text{S/L}=3$  produjo una

mayor efectividad en la remoción del catión que la relación S/L=1. Así, por ejemplo a las 24 h de ensayo se alcanzó alrededor del 52% de remoción del Cd<sup>+2</sup> para la relación S/L=1 y una eliminación casi completa del catión (99%) cuando se utilizó la relación S/L=3.

El seguimiento de los valores de pH para los tres ensayos puede observarse en la Tabla 6.2. Claramente se observa el incremento por encima de 9 para las concentraciones de 40 y 135 mg/L<sup>-1</sup> que condujo a la abrupta precipitación de Cd(OH)<sub>2</sub>.

Contrariamente, para la concentración de 500 mg/L<sup>-1</sup> se corroboró que para todos los tiempos bajo estudio el valor de pH fue menor a 9. Por lo tanto puede inferirse que la reducción del Cd<sup>+2</sup> en la solución puede deberse casi en su totalidad al proceso de intercambio catiónico.

Es importante remarcar que, si se produjera simultáneamente la precipitación del catión como hidróxido, esta técnica de remoción de cationes continuaría siendo de alta viabilidad tecnológica. El efecto de la combinación de precipitación e intercambio catiónico, permitiría al principio del ensayo una elevada eliminación del catión, y luego, a bajas concentraciones remanentes del catión, la captura del mismo se produciría a través del proceso de intercambio catiónico [2,3]. Algunos autores han observado que el comportamiento de remoción se encuentra afectado por: (1) la naturaleza de los metales, como el tamaño hidratado y el potencial iónico; (2) la estructura del tipo de zeolita [2, 4-6], el tamaño de poro efectivo y la cantidad de Na<sup>+</sup> intercambiables [7, 8].

**Tabla 6.2** Valores de pH para el ensayo con 40, 135 y 500 mg.L<sup>-1</sup> de Cd<sup>+2</sup>.

Tiempo (min)	40 mg.L <sup>-1</sup>	135 mg.L <sup>-1</sup>	500 mg.L <sup>-1</sup>	
	S/L = 3	S/L = 3	S/L=1	S/L=3
	pH	pH	pH	pH
0	5,40	5,45	5,36	5,36
1	10,70	9,10	7,15	7,60
10	10,91	9,9	7,11	7,01
30	10,97	10,10	6,08	6,56
60	11,42	10,20	6,30	6,78
120	11,45	10,22	6,28	7,50
180	11,51	10,22	6,48	7,86
240	11,55	10,25	6,50	7,96
300	11,55	10,15	6,88	8,19
1440	11,56	10,10	6,73	8,48

\*S/L= relación sólido/líquido

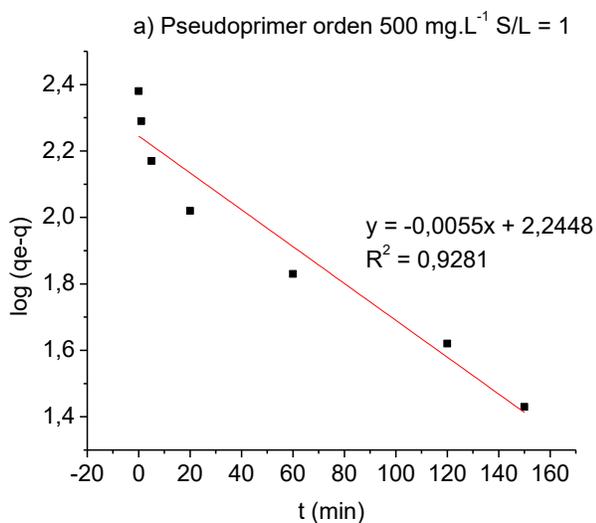
El pH influye en el tipo de especie química formada y su toxicidad, en la movilidad de las mismas, en las interacciones de los cationes de metales pesados con otras sustancias presentes en el medio acuoso [9-14]. Así, por ejemplo, al aumentar progresivamente la concentración de iones hidroxilos, el Cd<sup>+2</sup> forma secuencialmente diferentes especies hidroxiladas. En la Tabla 6.2 puede observarse que la evolución de pH durante el intercambio es hacia valores más altos [15].

### 6.3 Estudio del comportamiento cinético para distintas concentraciones de Cd<sup>+2</sup>.

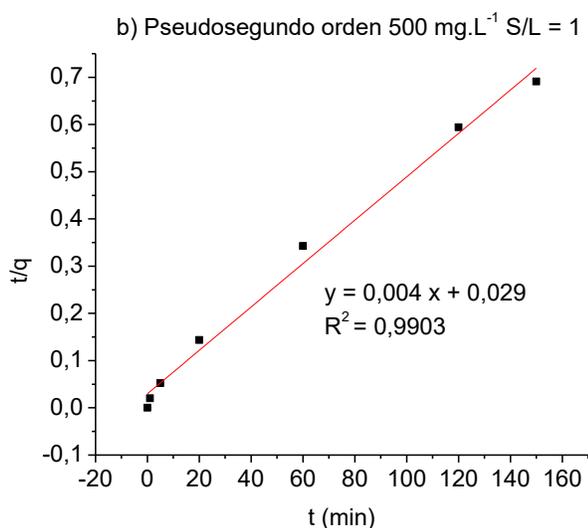
La cinética de sorción de  $\text{Cd}^{+2}$  sobre los materiales sintetizados se analizaron utilizando modelos cinéticos de primer y segundo orden, de acuerdo a lo descrito en [16-19].

Los modelos empleados y el desarrollo de las ecuaciones se encuentran descritos en el punto 2.7.

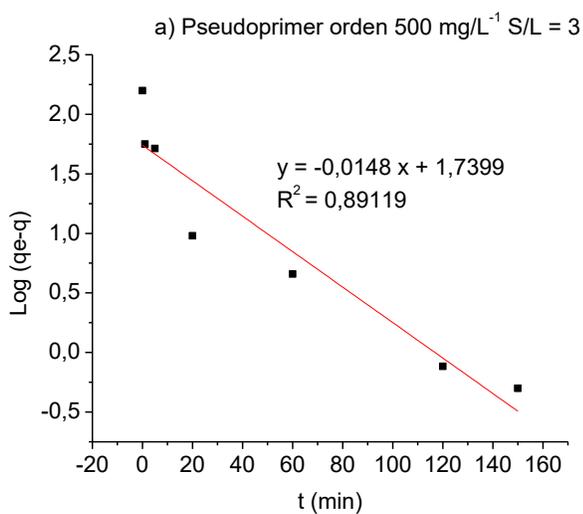
En la Figura 6.1 se indica la cinética de pseudoprimer orden (a) y pseudosegundo orden (b) para la concentración con  $500 \text{ mg.L}^{-1}$  de cadmio para la relación sólido-líquido  $S/L=1$ . Del mismo modo, en la Figura 6.2 (a y b) para  $500 \text{ mg.L}^{-1}$  de cadmio para  $S/L=3$ .



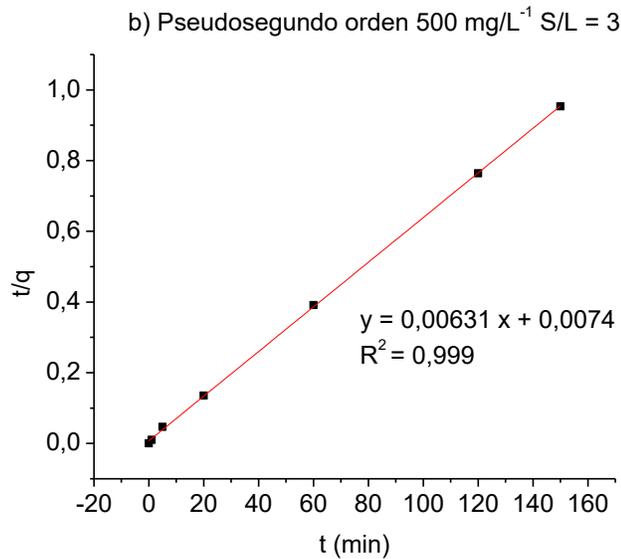
**Figura 6.1** Modelos cinéticos para el intercambio con  $\text{Cd}^{+2}$  (concentración  $500 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $S/L=1$ ). a. pseudoprimer orden. b. pseudosegundo orden



**Figura 6.1 (continuación)** Modelos cinéticos para el intercambio con  $\text{Cd}^{+2}$  (concentración  $500 \text{ mg.L}^{-1}$ , S/L=1). a. pseudoprimer orden. b. pseudosegundo orden



**Figura 6.2** Modelos cinéticos para el intercambio con  $\text{Cd}^{+2}$  (concentración  $500 \text{ mg.L}^{-1}$ , S/L=3). a. pseudoprimer orden. b. pseudosegundo orden



**Figura 6.2 (Continuación)** Modelos cinéticos para el intercambio con  $\text{Cd}^{+2}$  (concentración  $500 \text{ mg.L}^{-1}$ , S/L=3. a. pseudoprimer orden. b. pseudosegundo orden

En la tabla 6.3 y 6.4 se detallan las constantes cinéticas obtenidas utilizando los modelos cinéticos de primer orden y segundo orden.

Como puede verse para las relaciones S/L=1 y S/L=3, los coeficientes de correlación  $R^2$  son 0,89 y 0,92 para el modelo de pseudoprimer orden y de 0,99 y 1 para el de pseudosegundo orden, respectivamente. Estos resultados indican que el modelo cinético de pseudoprimer orden no ajusta bien los datos cinéticos experimentales. De los modelos propuestos, el modelo cinético de pseudosegundo orden es el que ajusta satisfactoriamente los resultados experimentales y por lo tanto, puede ser aplicado para la obtención de los parámetros cinéticos en el proceso de intercambio catiónico de material

zeolítico obtenido a partir de cenizas volantes con  $\text{Cd}^{+2}$ . En la Tabla 6.4 se los presentan los valores de las constantes cinéticas  $K_{2\text{ads}}$ .

**Tabla 6.3** Constantes cinéticas obtenidas aproximando al modelo de pseudoprimer orden.

Pseudoprimer orden; $C_i=500 \text{ mg.L}^{-1}$				
S/L	$q_e$ (cal) ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$q_e$ (exp) ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$K_{1\text{ads}}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
1	177	244	0,005	0,9281
3	60	158	0,0148	0,8911

**Tabla 6.4** Constantes cinéticas obtenidas aproximando el modelo de pseudosegundo orden.

Pseudosegundo orden, $C_i = 500 \text{ mg/L}^{-1}$					
S/L	$q_e$ (cal) ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$q_e$ (exp) ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$K_{2\text{ads}}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$h$ ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )
1	217	244	0,0007	0,9903	33,7
3	159	42,1	0,0052	0,999	133

#### **6.4 Referencias**

- [1] Resolución 336 de la Autoridad del Agua. Poder Ejecutivo de la Provincia de Buenos Aires, (2003).
- [2] Querol X., Alastuey A., Moreno N., Alvarez-Ayuso E., García-Sánchez A., Cama J., Ayora C., Simón M, *Chemosphere* 62 (2006) 171–180.
- [3] Peña Penilla R., Guerrero Bustos A., Goñi Elizalde S.; *Fuel* 85 (2006) 823–832.
- [4] Moreno N., Querol X., Ayora C., Alastuey A., Fernández-Pereira C.; *J Environ. Eng.* ;127 (2001) 994–1002.
- [5] Murayama N., Yamamoto H., Shibata J.; *Int. J. Miner. Process*;64 (2002) 1–17.
- [6] Molina A., Poole C.; *Miner. Eng.* 17 (2004) 167–73.
- [7] Chang H.L., Shih W.H., *Industrial & Engineering Chemistry Research* 37(1) (1998)71–78.
- [8] Chang H.L., Shih W.H., *Synth Industrial & Engineering Chemistry Research* 39 (11) (2000) 418–4191.
- [9] Baruah N.K., Kotoky P., Battacharyya K.G., Borah G.C., *Science of the total environment*, 193 (1996) 1-12.
- [10] Bilos C., Colombo J.C., Presa M.J.R., *Environmental Pollution*, 1 (1999) 1-11.
- [11] Prosi F., *Metal pollution in the aquatic environment*, (1981) 271-283.

- [12] Rovira J.V., Tesis doctoral (1993) Madrid.
- [13] Babich H., Stotzky G., Food and agriculture organization of the United Nations (1983).
- [14] Van den Berg G.A., Loch J.P.G., Winkels H.J., Water, air and soils pollutions (1998).
- [15] Basaldella E.I., Vázquez P.G., Lucolano F., Caputo D.; Journal of Colloid and Interface Science 313 (2007) 574–578.
- [16] Ruthven D.M. (1984) Principles of Adsorption and Adsorption Process, John Wiley. New York.
- [17] Huang Y., Zeng X., Guo L., Lan J., Zhanga L., Cao D.; Separation and Purification Technology 194 (2018) 462-469.
- [18] Visa M., Powder Technology, 294 (2016) 338-347.
- [19] Zanin E., Scapinello J., de Oliveira M., Rambo C.L., Franscescon F., Freitas L, de Mello J.M.M., Fiori M.A., Oliveira J.V., Magro J.D.; Process Safety and Environmental Protection; 105 (2017) 194-200.

# CAPÍTULO VII

# CONCLUSIONES

## 8. Conclusiones

La metodología propuesta en el presente trabajo de tesis constituye una metodología fácil y económica para obtener un producto rico en zeolita NaA a partir de un residuo industrial. La aplicación de los procedimientos descritos en esta tesis permite la síntesis de un sólido con un contenido de zeolita NaA superior al 60%. Así, la transformación de cenizas volantes en productos zeolíticos de interés tecnológico resulta altamente viable.

La cristalización de zeolita NaA depende en gran medida del pretratamiento aplicado a la ceniza volante original, ya que este paso determina la aparición de estructuras intermedias que favorecen la generación de este tipo de zeolita. Así, a partir de una muestra de cenizas volantes sometida a un pretratamiento de molienda y/o fusión alcalina, se pudieron alcanzar altos niveles de conversión en NaA luego de la síntesis hidrotérmica. La utilización de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  como fundente resultó en una mayor conversión en zeolita A en comparación con NaOH. Este último produjo luego de la fusión alcalina un sólido de difícil disgregación y una baja conversión posteriormente a la síntesis. Estos pretratamientos convierten las estructuras cristalinas insolubles originalmente presentes en la ceniza volante en productos intermedios aluminosilíceos amorfos u ordenados que, posteriormente, durante el proceso hidrotérmico, puede reorganizarse fácilmente en estructuras de zeolita. Los porcentajes de conversión en zeolita NaA son mayores a medida que aumenta el porcentaje de low-carneigieita y nefelina obtenido luego del pretratamiento. Al principio, el nivel de zeolitización está limitado por el contenido de sílice y/o alúmina de las cenizas volantes y su reactividad. Para compensar este efecto, la composición del batch de síntesis también se ajusta a los niveles adecuados para obtener apreciables cantidades de zeolita NaA.

La composición química de la mezcla de partida utilizada para la síntesis influye significativamente en el tipo de zeolita obtenida. De esta forma, el porcentaje de conversión en zeolita y los tiempos de reacción para alcanzar la conversión máxima podrían optimizarse mediante una selección adecuada de estas variables.

Los morteros y pastas de cemento Portland elaborados con el sólido rico en zeolita NaA en reemplazo del cemento presentan una adecuada evolución de las medidas de resistencia mecánica y aceptables valores de contracción por secado. La incorporación de los materiales sintetizados no produjo alteraciones notables en la microestructura cuando esta última se compara con la original de pastas y cementos luego del curado.

Los aumentos en la resistencia del mortero son mayores a medida que aumenta el contenido de las cenizas volantes originales y de los sólidos ricos en zeolita NaA. Sin embargo, comparando ambos sistemas, se observa que la evolución de la resistencia es menor en los morteros a los que se le incorporó el sólido zeolitizado. Este fenómeno puede asociarse con una menor actividad puzolánica para el sólido rico en zeolita NaA. No obstante, la resistencia a la compresión obtenida es compatible con muchas aplicaciones habituales.

La contracción por secado aumenta a medida que aumenta el contenido del sólido zeolitizado, alcanzando valores muy elevados en el caso de morteros con elevado contenido de sólido zeolitizado. Sin embargo, hasta el 10% de reemplazo de cemento, el valor de la contracción es similar a la de los morteros con cenizas volantes como puzolana.

La alta superficie específica y la naturaleza hidrofílica del sólido rico en zeolita NaA producen un aumento de la demanda de superplastificante

para mantener la trabajabilidad de las mezclas. La adición incrementada de superplastificante reduce la formación de etringita y altera la morfología de sus cristales.

Las observaciones microscópicas de los morteros muestran partículas de cenizas volantes zeolitizadas fuertemente ancladas dentro de la microestructura, estando las superficies de las partículas densamente cubiertas por productos de hidratación. El crecimiento de cristales de calcita y fases CSH mejora en estos morteros.

El sólido sintetizado posee una elevada capacidad de intercambio catiónico en soluciones que contienen el ión  $\text{Cd}^{+2}$ , por lo que se infiere que puede eliminar el  $\text{Cd}^{+2}$  presente en aguas residuales industriales. La efectividad en la remoción que presentan estos sólidos podría estar asociada a fenómenos de hidrólisis y cambios de coordinación de las especies, unidos a los procesos de adsorción, intercambio y precipitación que probablemente ocurren y que producen que el proceso global de eliminación sea el resultado de la suma de todos estos procesos individuales mencionados.

La incorporación en reemplazo del cemento del sólido intercambiado con el catión contaminante no altera los valores de las propiedades mecánicas previamente obtenidas para los matrices cementíceas con el sólido zeolitizado sin intercambiar.

La prueba de lixiviación del metal pesado indicó que en las pastas de cemento con contenidos de sólido intercambiado con  $\text{Cd}^{+2}$  inferiores al 10% en peso, se produce una inmovilización efectiva de estos cationes. Este hecho también puede atribuirse a la formación de nuevas estructuras cristalinas (nueva fase de hidrosulfoaluminato y aumento del contenido de calcita) que contribuyen al aumento de la densidad de la pasta, reduciendo la lixiviación

del catión. Así, la incorporación en reemplazo del cemento del sólido intercambiado con el catión contaminante en hormigón y otros materiales basados en cemento portland puede considerarse factible.

Finalmente, la conversión de residuos industriales de naturaleza aluminosilíceas en productos zeolíticos de interés comercial, puede ser una alternativa válida para su reutilización. La metodología desarrollada en esta tesis para lograr aumentar la conversión de las cenizas volantes mediante la obtención de intermediarios reactivos constituye una forma original de activación que podría ser extendida a otros materiales o residuos no reactivos aluminosilíceos y a la producción de diferentes estructuras zeolíticas mediante la adecuada formulación de la mezcla inicial de cristalización.

La elevada eficiencia obtenida en la remoción de  $\text{Cd}^{+2}$  en soluciones acuosas indicaría que sería posible utilizar estos materiales para la purificación de aguas contaminadas con cadmio. Este producto, al estar constituido mayoritariamente por una estructura zeolítica, por extensión podría utilizarse además para la retención de todos los cationes pesados o radiactivos que sean selectivamente intercambiados y fijados por una zeolita NaA.

La inmovilización en matrices de cemento resulta una opción atractiva para la disposición final del sólido contaminado, principalmente si se tiene en consideración que los valores de propiedades mecánicas obtenidos son compatibles con los requeridos para numerosas aplicaciones.

# ANEXO

## TRABAJO EN PUBLICACIONES PERIODICAS CON REFERATO

**1-Título:** Estudio de diferentes condiciones de síntesis para la obtención de zeolita NaA a partir de cenizas volantes

**Autores:** J. D. Monzón, A. M. Pereyra, E. I. Basaldella

**Revista:** Investigación Joven

**Editorial:** Universidad Nacional de La Plata

**ISSN:** 2314-3991

2 51-52, 2015

**2- Título:** Phase transformations during the zeolitization of the fly ashes

**Autores:** J. D. Monzón, A. M. Pereyra, M. S. Conconi, E. I. Basaldella

**Revista:** Journal of Environmental Chemical Engineering

**Editorial:** Elsevier.

**ISSN:** 2213-3437

(5) 1548-1553, 2017

**3- Título:** Mechanical properties and microstructure of cement mortars incorporating Cd zeolitized fly ashes

**Autores:** J. D. Monzón, A. M. Pereyra, Raül L. Zerbino, E. I. Basaldella

**Revista:** Journal of Material Cycles and Waste Management

**Editorial:** Elsevier.

**Enviado**

## TRABAJOS PUBLICADOS EN CAPITULO DE LIBRO

**1-Título:** "Materiales zeolíticos obtenidos a partir de cenizas volantes activadas por fusión alcalina"

**Autores:** J. D. Monzón, A.M. Pereyra, E.I. Basaldella

**Título del libro:** Libro de las XII Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales

**Páginas:** 253-258

**Páginas totales:** 440

**Lugar:** San Luis, Argentina

**Año:** 2014

**Editorial:** Universidad Nacional de San Luis

**ISBN:** 978-987-1819-19-5

#### **TRABAJOS COMPLETOS PUBLICADOS EN ACTAS DE CONGRESOS, JORNADAS NACIONALES**

1-"XII Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales"

**Título:** " Materiales zeolíticos obtenidos a partir de cenizas volantes activadas por fusión alcalina"

**Autores:** J. D. Monzón, A.M. Pereyra, E.I. Basaldella

**Tipo de presentación:** oral

**Lugar:** San Luis, Argentina

**Fecha:** 15 al 17 de octubre de 2014

**Editorial:** Universidad Nacional de San Luis

**ISBN:** 978-987-1819-19-5

#### **COMUNICACIONES O TRABAJOS CORTOS PRESENTADOS EN CONGRESOS, ENCUENTROS, JORNADAS, SIMPOSIOS NACIONALES**

1-"3º Reunión Materiales Tecnológicos en Argentina "

**Título:** "Estudio de diferentes condiciones de síntesis para la obtención de zeolita NaA a partir de cenizas industriales"

**Autores:** J. D. Monzón, A.M. Pereyra, E.I. Basaldella

**Tipo de presentación:** Póster

**Lugar:** La Plata, Argentina

**Fecha:** 13 al 15 de mayo de 2014

**ISSN:** 2451-6864

**2- "3º Taller de Doctorandos de Ingeniería en Materiales"**

**Título:** "Síntesis y aplicaciones tecnológicas de materiales zeolíticos obtenidos a partir de caolines y cenizas industriales"

**Autores:** J. D. Monzón, A.M. Pereyra, E.I. Basaldella

**Tipo de presentación:** Oral

**Lugar:** La Plata, Argentina

**Fecha:** 13 al 15 de mayo de 2014

**3- "III Jornadas en Ciencias Aplicadas – Dr. Jorge J. Ronco"**

**Título:** "Estudio de diferentes condiciones de síntesis para la obtención de zeolita NaA a partir de cenizas volantes"

**Autores:** J. D. Monzón, A.M. Pereyra, E.I. Basaldella

**Tipo de presentación:** Oral

**Lugar:** La Plata, Argentina

**Fecha:** 20 al 21 de octubre de 2015

**4- "II Congreso Internacional de Ciencia y tecnología Ambiental"**

**Título:** "Materiales zeolíticos obtenidos a partir de cenizas volantes activadas por fusión alcalina"

**Autores:** J. D. Monzón, A.M. Pereyra, E.I. Basaldella

**Tipo de presentación:** Poster

**Lugar:** Buenos Aires, Argentina

**Fecha:** 1 al 4 de diciembre de 2015

**5- "4º Reunión Materiales Tecnológicos en Argentina"**

**Título:** "Efecto de la incorporación de cenizas volantes zeolitizadas en las propiedades mecánicas de matrices cementicias"

**Autores:** J. D. Monzón, A.M. Pereyra, R. Zerbino, E.I. Basaldella

**Tipo de presentación:** Póster

**Lugar:** Córdoba, Argentina

**Fecha:** 12 al 14 de octubre de 2016

**COMUNICACIONES O TRABAJOS CORTOS PRESENTADOS EN  
CONGRESOS, ENCUENTROS, JORNADAS, SIMPOSIOS  
INTERNACIONALES**

**1- "18th International Zeolite Conference"**

**Título:** "Improving reactivity of fly ashes towards zeolite synthesis by using alkaline fusion pretreatment"

**Autores:** J. D. Monzón, A.M. Pereyra, E.I. Basaldella

**Tipo de presentación:** Póster

**Lugar:** Río de Janeiro, Brasil

**Fecha:** 19 al 24 de junio de 2016