

## Efecto del proceso de fusión y envejecimiento en la síntesis de zeotipos a partir de cenizas volantes

### Effect of the fusion and aging process in the synthesis of zeotypes from fly ash

*Jeimer Alexander Lizcano-Cabeza<sup>1</sup>, Luis Fernando Ávila-Ascanio<sup>1</sup>, Carlos Alberto Ríos-Reyes<sup>2\*</sup>, Luz Yolanda Vargas-Fiallo<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Grupo de Investigación en Geología Básica y Aplicada (GIGBA), Escuela de Química, Universidad Industrial de Santander. Cra 27 Cl 9. AA. 678. Bucaramanga, Colombia.

<sup>2</sup> Grupo de Investigación en Geología Básica y Aplicada (GIGBA), Escuela de Geología. Universidad Industrial de Santander. Cra 27 Cl 9. AA. 678. Bucaramanga, Colombia.

(Recibido el 28 de agosto de 2013. Aceptado el 20 de enero de 2015)

#### Resumen

En este estudio, se evalúa el uso de una muestra de cenizas volantes de TERMOPAIPA (Boyacá, Colombia) como material de partida para la síntesis de zeotipos a escala de laboratorio a través de su transformación por fusión alcalina, utilizando NaOH sólido o disuelto en agua, seguida por envejecimiento durante 6, 12 y 24 h en condiciones estáticas o de ultrasonido previo al tratamiento hidrotérmico durante 6, 12 y 24 h de reacción. Los datos experimentales revelan que el método, el estado de fusión alcalina, la temperatura y el tiempo de reacción afectan fuertemente el zeotipo a ser sintetizado. Se sintetizaron zeotipos sódicos bajos en sílice, los cuales incluyen zeolita NaP1, faujasita, y trazas de sodalita. La síntesis de zeotipos a partir de cenizas volantes representa una interesante alternativa para la mitigación del problema ambiental, asociado a la disposición de residuos industriales. Por lo tanto, los zeotipos a base de cenizas volantes sintetizados bajo óptimas condiciones experimentales pueden ser utilizados en diversas aplicaciones para el tratamiento ambiental de residuos.

-----*Palabras clave:* cenizas volantes, método de envejecimiento, síntesis, zeotipos, fusión

---

\* Autor de correspondencia: Carlos Alberto Ríos Reyes, correo electrónico: carios@uis.edu.co

## Abstract

In this study, we evaluate the use of a sample of fly ash from TERMOPAIPA (Boyacá, Colombia) as the starting material for the synthesis of zeotypes on laboratory scale through its transforming via alkaline fusion, using solid or water dissolved NaOH, followed by aging during 6, 12 and 24 h under static or ultrasound conditions prior to hydrothermal treatment during 6, 12 and 24 h of reaction time. Experimental data reveal that the method, state of alkaline fusion, temperature and time of reaction strongly affect the zeotype to be synthesized. Low-silica sodium zeotypes were synthesized, which include zeolite NaP1, faujasite, and traces of sodalite. The synthesis of zeotypes from fly ash represents an interesting alternative for the mitigation of the environmental problem associated to the disposal of industrial wastes. Therefore, fly ash-based zeotypes synthesized under optimum experimental conditions can be used in several applications for environmental waste treatment.

-----*Keywords:* fly ash, aging method, synthesis, zeotypes, fusion

## Introducción

La síntesis de zeolitas a partir de subproductos de la industria nacional del carbón, tales como las cenizas volantes (CEVs), por varios métodos ha estado recibiendo mucha atención. Son numerosos los estudios realizados con relación a la síntesis de zeolitas a partir de CEVs. La conversión de CEVs en zeolitas se puede desarrollar de forma convencional por cristalización hidrotérmica en condiciones alcalinas, que ha sido reportada por diferentes autores [1-17]. Recientemente, la conversión alcalina convencional de estos materiales ha sido mejorada mediante el uso de tratamientos más sofisticados [2, 16-24]. Las zeolitas han sido utilizadas principalmente como intercambiadores de iones, tamices moleculares, adsorbentes y catalizadores. Los materiales zeolíticos resultantes tienen un gran potencial para ser utilizados como adsorbentes de alta eficiencia y de bajo costo, esto es una buena aplicación para los problemas ambientales [25-29]. En este artículo, se quiere demostrar cómo cambian los resultados obtenidos a partir de la variación en el método de fusión, modificando el proceso de envejecimiento y utilizando condiciones hidrotérmicas para la síntesis de diferentes tipos de zeolitas, y de estos resultados obtener las fases más cristalinas. Por esta razón, se llevó a cabo la investigación de la síntesis de zeotipos a partir de CEVs a escala de

laboratorio y a través de dos métodos de fusión y dos métodos de envejecimiento. Se seleccionaron varios parámetros: relación activador alcalino/CEVs = 1:2, temperatura y tiempo de reacción 800 °C y 2 h, respectivamente. Durante el proceso de fusión, la relación producto del fundido H<sub>2</sub>O/fundido = 5 mL/g. Las variables fueron: estado de la pre-fusión alcalina (sólido o líquido), método de envejecimiento (ultrasonido o estática), tiempo de envejecimiento (6, 12 y 24 h) y tiempo del tratamiento hidrotérmico (6, 12 y 24 h). Este estudio establece las condiciones para la futura síntesis de mejores y más abundantes materiales zeolíticos utilizando materiales de bajo costo, tales como las CEVs.

## Procedimiento experimental

### *Materiales*

Las CEVs, las cuales forman parte de los subproductos de la combustión de carbón, utilizadas como materia prima en la síntesis de zeotipos, fueron suministradas por la central térmica de TERMOPAIPA (Boyacá). La muestra de CEVs fue inicialmente tamizada en un agitador de tamices Ro-Tap, utilizando un tamiz 200 con el fin de obtener un tamaño de partícula menor de 63 µm, seleccionado para el proceso de síntesis.

Para activar este subproducto se utilizó hidróxido de sodio (NaOH) en forma de gránulos (97%, Carlo Erba) y agua destilada.

### Síntesis de zeotipos

El proceso de síntesis de zeotipos se llevó a cabo realizando una fusión alcalina, utilizando NaOH sólido o disuelto en agua, seguida por un envejecimiento en condiciones estáticas o de ultrasonido previo al tratamiento hidrotérmico. Las condiciones óptimas para la síntesis de zeotipos a partir de CEVs con un valor máximo de la capacidad de intercambio catiónico han sido obtenidas usando una relación CEVs/NaOH de 1:1,2 [17-19]. Por lo tanto, el polvo de NaOH se mezcló con las CEVs utilizando dos métodos: uno con NaOH seco y el otro con NaOH disuelto en agua, formando una solución saturada de NaOH en agua. La mezcla resultante se calcinó a 800 °C durante 2 h. El reactivo alcalino añadido al material de partida es utilizado como un agente activador

durante la fusión. Los productos obtenidos durante el proceso de fusión se disolvieron a continuación en agua (relación de H<sub>2</sub>O/fundido = 5 mL/g), bajo condiciones de agitación durante 30 minutos y una velocidad de 600 rpm en un agitador magnético Científica VELD, hasta que se homogeneizaron los geles de reacción. Las mezclas se transfirieron a reactores de politetrafluoroetileno (PTFE) de 65 ml para la realización del envejecimiento durante 6, 12 y 24 h en condiciones estáticas o de ultrasonido, luego se realizó el tratamiento hidrotérmico a 80 °C durante 6, 12 y 24 h en una estufa. El pH fue medido antes y después del tratamiento hidrotérmico. Finalmente, los reactores fueron removidos de la estufa a los tiempos programados y lavados con agua fría. Después del tratamiento hidrotérmico, las mezclas de reacción fueron filtradas y lavadas con agua destilada y los productos sintetizados se secaron en la estufa a 60 °C durante 2 h. Las condiciones experimentales son resumidas en la Tabla 1.

**Tabla 1** Condiciones experimentales para la transformación de CEVs en zeotipos en condiciones hidrotérmicas

Ensayo No.	Relación CEVs:NaOH	Fusión Alcalina		Relación PF/H <sub>2</sub> O (g/mL)	Tiempo de envejecimiento		Tratamiento hidrotérmico	
		T(°C)	t (h)		Estático (h)	Ultrasonido (h)	T (°C)	t (h)
1	1/1,2	800	2	5,0/25,0	6		80	6
2	1/1,2	800	2	5,0/25,0	12		80	6
3	1/1,2	800	2	5,0/25,0	24		80	6
4	1/1,2	800	2	5,0/25,0	6		80	12
5	1/1,2	800	2	5,0/25,0	12		80	12
6	1/1,2	800	2	5,0/25,0	24		80	12
7	1/1,2	800	2	5,0/25,0	6		80	24
8	1/1,2	800	2	5,0/25,0	12		80	24
9	1/1,2	800	2	5,0/25,0	24		80	24
10	1/1,2	800	2	5,0/25,0		6	80	6
11	1/1,2	800	2	5,0/25,0		12	80	6
12	1/1,2	800	2	5,0/25,0		24	80	6
13	1/1,2	800	2	5,0/25,0		6	80	12
14	1/1,2	800	2	5,0/25,0		12	80	12
15	1/1,2	800	2	5,0/25,0		24	80	12
16	1/1,2	800	2	5,0/25,0		6	80	24
17	1/1,2	800	2	5,0/25,0		12	80	24
18	1/1,2	800	2	5,0/25,0		24	80	24

CEVs, cenizas volantes; PF, producto fusionado

### Caracterización

Las fases minerales en las materias primas y los productos sintetizados fueron estudiados por difracción de rayos X (DRX) de muestras policristalinas, utilizando un difractómetro Bruker modelo D8 ADVANCE, con geometría Da Vinci, con radiación  $\text{CuK}\alpha 1$  a 40 kV y 30 mA. La fase de identificación se realizó mediante la base de datos del archivo difracción de polvo cristalográfica (PDF-2) del Centro Internacional de Datos de difracción (ICDD). El análisis morfológico se llevó a cabo por microscopía electrónica de barrido (SEM), utilizando un equipo QUANTA FEG 650 marca FEI, bajo las siguientes condiciones analíticas: aumento = = 1000-20000x, WD = 7.0-11.0 mm, HV = 10 kV, señal SE y Z = CONT, detector = BSED y ETD, detector EDS EDAX APOLO X con resolución de 126.1 eV (en. Mn  $\text{K}\alpha$ ). La caracterización estructural a partir de los grupos funcionales se realizó mediante espectroscopía infrarroja con atenuación total (FTIR-ATR), utilizando un equipo BRUKER TENSOR 27 a 20 °C, en el rango espectral 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ , y la aplicación de 30 exploraciones para la muestra. Se utilizó una celda PLATINUM BRUKER ATR. Sin embargo, solo se discute la región 400-1200  $\text{cm}^{-1}$ , como quiera que en esta los espectros mostraron los cambios más importantes.

### Resultados y discusión

Los resultados obtenidos muestran que el hidróxido de sodio (NaOH) es un agente activador eficiente en la transformación hidrotérmica de CEVs. Los principales zeotipos sintetizados siguiendo los métodos anteriormente señalados fueron zeolita NaP1 (GIS), faujasita (FAU) y sodalita (SOD); tipo de código estructural según Database of Zeolite Structures [30]. Las estructuras de estos aluminosilicatos están compuestas de tetraedros de  $[\text{SiO}_4]_4^-$  y  $[\text{AlO}_4]_5^-$ , los cuales están ligados de tal manera que forman jaulas conectadas por canales de tamaño definido.

### Difracción de rayos X (DRX)

La Figura 1 ilustra el perfil de difracción de rayos X de las CEVs usadas en el presente estudio para la síntesis de zeotipos. Las CEVs se caracterizan por la presencia de una fase amorfa dando lugar a una banda ancha entre 18 y 30° 2 $\theta$ . Existen, sin embargo, picos de poca intensidad indicando la presencia de fases cristalinas, tales como cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) y mullita ( $\text{Al}_{4.5}\text{Si}_{1.5}\text{O}_{9.75}$ ).

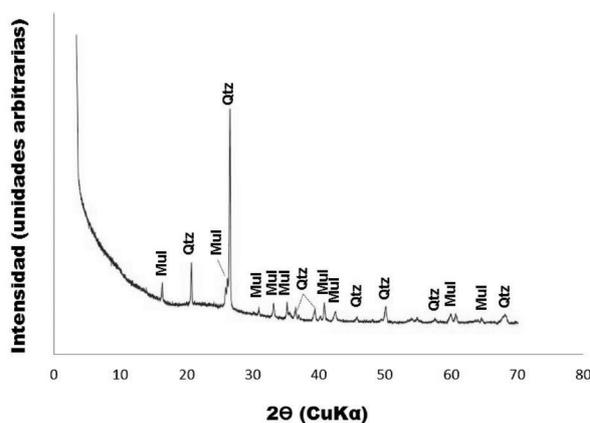
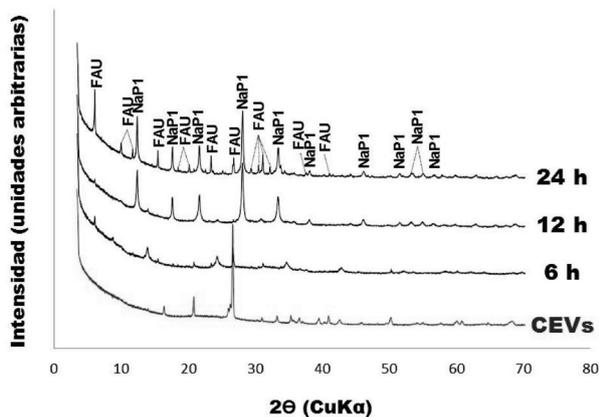


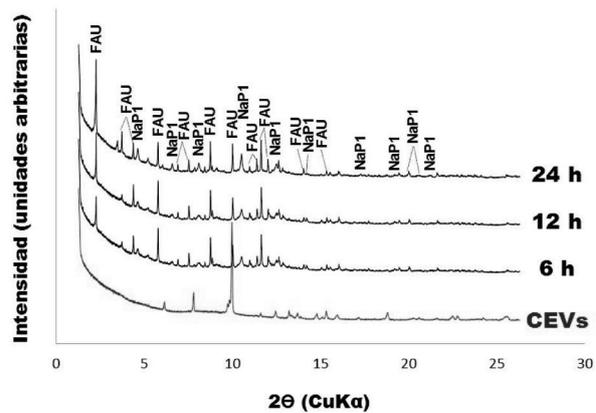
Figura 1 Patrón de difracción de rayos X de CEVs

En las Figuras 2 y 3 se muestran los difractogramas de rayos X del material de partida (CEVs), así como de los productos obtenidos a partir de esta, siguiendo el protocolo experimental descrito anteriormente. Los cambios más importantes observados en los perfiles de difracción de rayos X son la reducción en la intensidad de los picos característicos de las CEVs y la aparición de nuevos picos correspondientes a los zeotipos sintetizados, los cuales aumentan en intensidad con el tiempo de monitoreo. La Figura 2 revela que siguiendo el método de fusión alcalina en estado sólido-sólido, 12 h de envejecimiento en condiciones estáticas y tratamiento hidrotérmico durante 6, 12 y 24 h, las principales fases cristalinas obtenidas fueron zeolita NaP1 y faujasita, con trazas de sodalita, esta última no mostrada en los perfiles de difracción de rayos X debido a su débil intensidad. La Figura 3 revela que siguiendo

el método de fusión alcalina en estado sólido-líquido, 12 h de envejecimiento en condiciones estáticas y tratamiento hidrotérmico durante 6, 12 y 24 h, nuevamente se observó la aparición de los picos característicos correspondientes a zeolita NaP1 y faujasita, acompañados de pequeñas trazas de sodalita. Comparando los resultados obtenidos se puede observar que después de 6 h de reacción las principales fases cristalinas (zeolita NaP1 y faujasita) comenzaron a formarse, aunque mostrando picos de mayor intensidad para la zeolita NaP1 (excepto después de 6 h de reacción) a partir de fundido sólido-sólido y para la faujasita a partir de fundido sólido-líquido. Con el tiempo de reacción se observa cómo la intensidad de los picos aumentó progresivamente. Otra diferencia que puede notarse comparando los perfiles de difracción de rayos X mostrados anteriormente es la aparición de numerosos picos de poca intensidad en el segundo caso (fundido sólido-líquido), lo cual está asociado a la presencia de otras fases cristalinas que fueron obtenidas en el proceso de síntesis. La cancrinita, la cual representa un zeotipo, reportada en trabajos previos [2, 16-17], no fue obtenida por ninguno de los métodos desarrollados, lo cual puede atribuirse al tiempo de envejecimiento.



**Figura 2** Perfiles de difracción de rayos X de los productos zeolíticos, obtenidos a partir de fundido sólido-sólido de CEVs en soluciones alcalinas durante diferentes tiempos de reacción



**Figura 3** Perfiles de difracción de rayos X de los productos zeolíticos, obtenidos a partir de fundido sólido-líquido de CEVs en soluciones alcalinas durante diferentes tiempos de reacción

Por otra parte, se han llevado a cabo la activación de otro subproducto de la combustión espontánea de carbón (clinker natural) bajo las mismas condiciones experimentales (resultados no mostrados en el presente estudio), los cuales revelan que la faujasita es la única fase cristalina obtenida a partir de la fusión sólido-sólido, mientras que solo la sodalita cristalizó a partir de la fusión sólido-líquido.

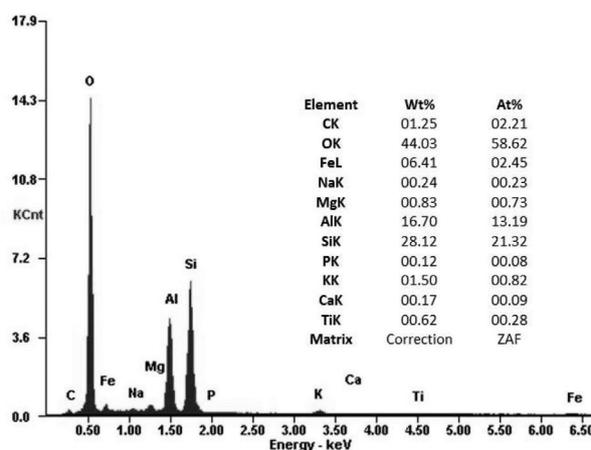
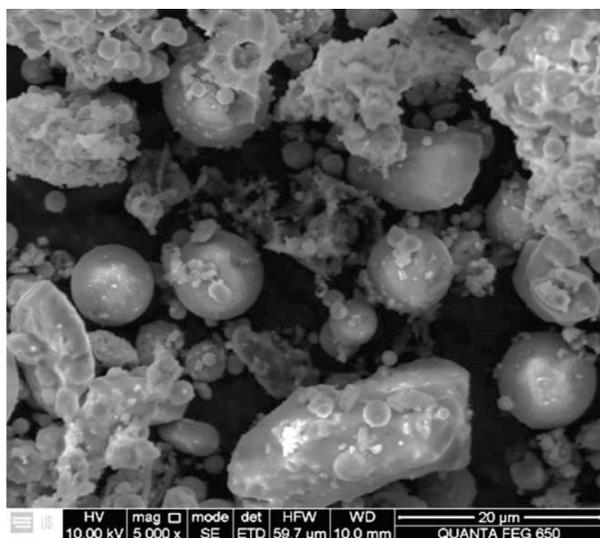
### Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Los estudios llevados a cabo por microscopía electrónica de barrido revelan no solo la morfología sino también la composición de las CEVs, así como de los productos (zeotipos) obtenidos a partir de su activación alcalina en condiciones hidrotérmicas.

La imagen SEM de electrones secundarios (SE) de la Figura 4 revela que las partículas que constituyen las CEVs presentan una morfología predominantemente esférica y diversos tamaños (microesferas, cenosferas y plenosferas), con una superficie relativamente suave. En algunos casos es posible observar las partículas más pequeñas adheridas a la superficie de las más grandes. Las CEVs presentan una elevada proporción

de partículas irregulares de aspecto esponjoso. El análisis semicuantitativo de las CEVs por espectroscopía de energía dispersiva, revela en el espectro EDS de la Figura 4 que las partículas esféricas de CEVs están compuestas por oxígeno, silicio, aluminio y hierro, con trazas de magnesio, titanio, sodio, potasio y fósforo. Las relaciones de masa de O:Si:Al:Fe son 44.03:28.12:16.70:6.41. Por lo tanto, la composición química de las CEVs revela que los contenidos de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$

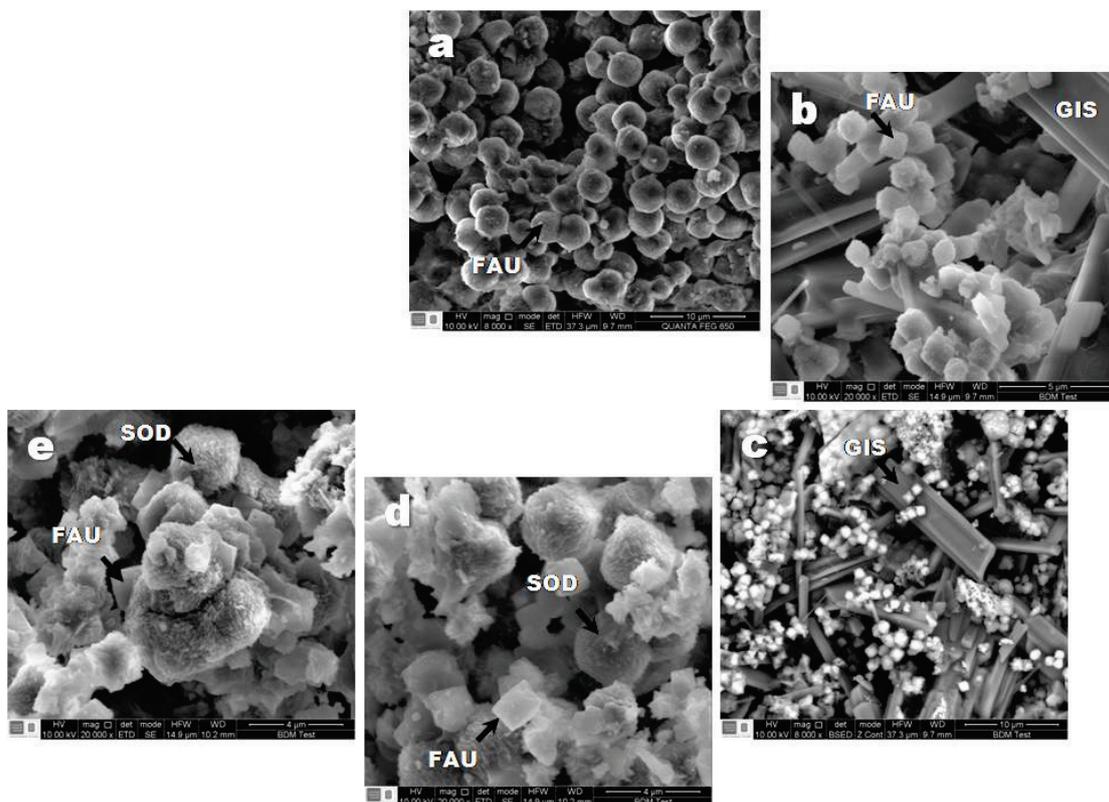
y bajos contenidos de impurezas (Ca y S), hacen de este material de partida una fuente alternativa para la síntesis de zeotipos. Estas impurezas en algunos casos pueden mostrar un carácter inerte o inhibidor durante el proceso de síntesis. No obstante, la composición química del material de partida (CEVs) juega un papel importante no solo en el proceso de síntesis hidrotérmica sino también en el impacto ambiental que pueda generar su aplicación.



**Figura 4** Microfotografía obtenida a partir del microscopio electrónico de barrido, mostrando la morfología de las partículas en las CEVs (izquierda). Espectro elemental y Wt% y At% de un análisis EDS (derecha)

Las imágenes SEM de electrones secundarios (SE) de la Figura 5 revelan que la activación alcalina de CEVs se manifestó en la transformación de la morfología original de las partículas esféricas con la aparición de diferentes morfologías en los productos sintetizados, incluyendo las siguientes: lepisférica en sodalita, octaédrica en faujasita y prismática acicular en zeolita NaP1. Evidentemente, el cambio de morfología observado entre las partículas de las CEVs y los zeotipos sintetizados puede explicarse por un proceso de disolución de la fase amorfa de los aluminosilicatos presente en las CEVs, seguido de un proceso de nucleación

y cristalización de zeotipos sobre la superficie externa de las partículas esféricas de las CEVs, en algunos casos desarrollando pseudomorfos, considerando que los agregados resultantes mantienen la forma original de las partículas esféricas de las CEVs. No obstante, la zeolita NaP1 desarrolla agregados radiales de cristales tetragonales, lo cual podría indicar su nucleación y crecimiento hacia fuera de la superficie de las partículas esféricas de las CEVs. En el caso de la sodalita, este zeotipo generalmente desarrolla agregados de cristales en forma de cuchillas orientados al azar que presentan un aspecto de oquedad a la superficie.

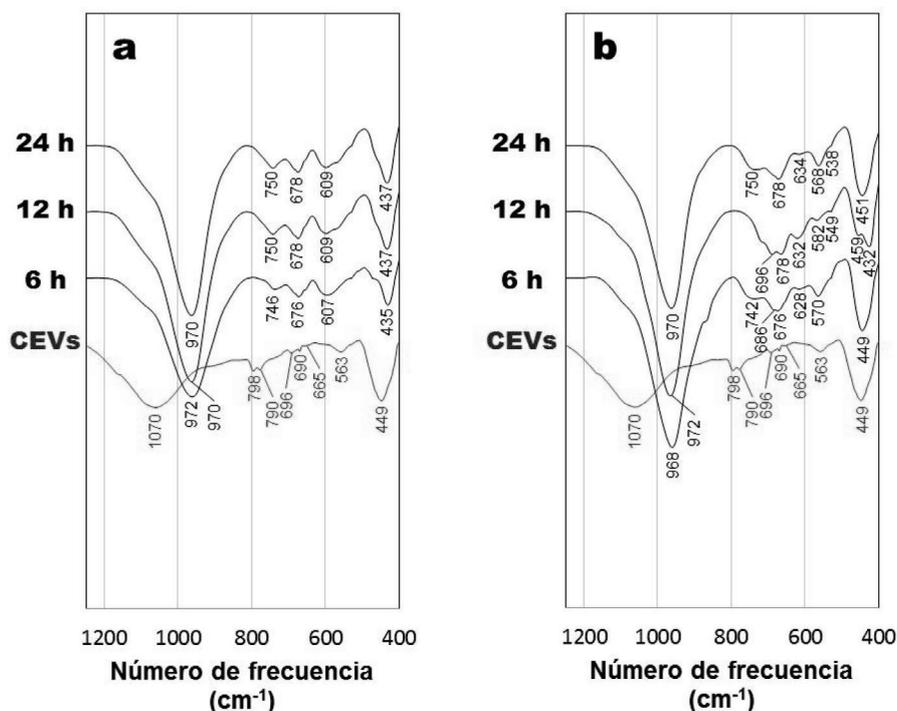


**Figura 5** Microfotografías obtenidas a partir del microscopio electrónico de barrido, mostrando las morfologías características de los zeotipos sintetizados: sodalita (SOD), faujasita (FAU) y zeolita NaP1 (GIS)

### ***Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)***

Los análisis de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier se utilizaron para la caracterización de las distintas bandas que presentan tanto las CEVs como los zeotipos obtenidos, ya que ayudan a corroborar los resultados obtenidos a partir de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. Como se puede observar en la Figura 6, las principales bandas de absorción que presentan las CEVs son atribuidas a la vibración del grupo  $\text{SiO}_4^{4-}$  que se presenta como una banda ancha entre  $900\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$  centrada en  $1061\text{ cm}^{-1}$ , asociada a la tensión asimétrica de T-O [31-32] y a la vibración de los grupos  $\text{AlO}_2^-$  que presenta bandas centradas en  $447\text{ cm}^{-1}$  y  $557\text{ cm}^{-1}$ . La presencia de cuarzo en las CEVs da lugar a una serie de bandas [33] en  $1150, 1084, 796\text{--}778\text{ cm}^{-1}$ , de las cuales solo se

observaron las bandas a  $1061$  y  $798\text{ cm}^{-1}$  como las más cercanas. Por otra parte, la presencia de mullita es responsable de una serie de bandas a  $1180\text{--}1130\text{ cm}^{-1}$  y  $570\text{--}550\text{ cm}^{-1}$ , las cuales a su vez están asociadas al  $\text{Al}^{\text{VI}}$  presente en su estructura [34]. No obstante, solo se observó la banda a  $572\text{ cm}^{-1}$ . Los picos característicos de las CEVs se debilitaron, dando lugar a la aparición de nuevas bandas de vibración a frecuencias diferentes que revelan la formación de los zeotipos. Después de la reacción hidrotérmica en condiciones alcalinas respecto al tiempo y al tipo de envejecimiento (estático y ultrasonido) se presentaron los cambios que son descritos a continuación. Tanto para el fundido sólido-sólido como para el fundido sólido-líquido en la zona comprendida entre  $500\text{--}800\text{ cm}^{-1}$  se observaron cambios en los productos sintetizados, los cuales corresponden a las bandas de vibración de las unidades estructurales secundarias de los zeotipos.



**Figura 6** Espectros de FTIR de CEVs y los productos sintetizados a partir de su activación alcalina con fusión (a) sólido-sólido y (b) sólido-líquido durante diferentes tiempos de reacción

En términos generales, se destacan los siguientes aspectos con relación a la estructura de los zeotipos: Las bandas en la región 300-420  $\text{cm}^{-1}$  relacionadas a la apertura de poros [35] no están bien definidas. Se observó un cambio en la intensidad y el ancho de la banda a 447  $\text{cm}^{-1}$  en la región 420-500  $\text{cm}^{-1}$ , la cual representa una vibración interna de T-O. Las bandas en la región 500-650  $\text{cm}^{-1}$ , las cuales están relacionadas a la presencia de anillos dobles (D4R y D6R) no están bien definidas. Se presentó un aumento en la banda a 557  $\text{cm}^{-1}$  y la aparición de dos nuevas bandas a 750  $\text{cm}^{-1}$  y 619  $\text{cm}^{-1}$ . La banda a 750  $\text{cm}^{-1}$  podría atribuirse a los enlaces T-O en los tetraedros interconectados que forman unidades de anillos simples (S4R) o dobles (D4R), mientras que la banda a 619  $\text{cm}^{-1}$  podría asociarse con la presencia de unidades de anillos simples (S6R) o dobles (D6R) [32]. La banda ancha centrada en 1061  $\text{cm}^{-1}$  se desplazó a 960  $\text{cm}^{-1}$  con una mayor intensidad y con la presencia de un hombro a 1100

$\text{cm}^{-1}$  (tensión asimétrica de T-O). Estos datos son similares a los obtenidos previamente en otros estudios (e.g. [2, 29]), destacándose la presencia de fases cristalinas (zeolita NaP1, faujasita y sodalita) que promueven cambios importantes en la región de 500-800  $\text{cm}^{-1}$ . Comparando los espectros de FTIR, se observa una diferencia con relación a la aparición de numerosas bandas de poca intensidad en el segundo caso, es decir, a partir de fundido sólido-líquido, lo cual indica una vez más la presencia de otras fases cristalinas que fueron obtenidas en el proceso de síntesis.

### **Historia reaccional durante la síntesis de zeotipos**

La transformación de CEVs en zeotipos ha sido investigada con el fin de establecer el mecanismo de reacción u optimizar las condiciones experimentales del proceso de síntesis hidrotérmica. Durante los últimos años,

varios grupos de investigación han hecho grandes esfuerzos para superar con éxito la brecha entre los mecanismos generales de formación de fases cristalinas y la cristalización de estructuras tan complejas como las de las zeolitas [36]. No obstante, es escasa la información existente con relación a estos mecanismos y la cinética de cristalización [35]. El mecanismo de reacción de los zeotipos, tales como zeolita NaP1, faujasita y sodalita, puede verse afectado por diferentes factores, los cuales incluyen la formación de fases metaestables intermedias (por ejemplo, zeolita NaP1), la simultánea ocurrencia de reacciones de precipitación y disolución de la gel de reacción, la nucleación y el crecimiento de los zeotipos, la disolución de las fases metaestables tempranas, y la nucleación y el crecimiento de fases más estables como sodalita y cancrinita (esta última no formada en el presente estudio) que alcanzaron el equilibrio químico. A continuación se resume la historia de reacción del proceso de síntesis desarrollado en el presente estudio. Los mecanismos de reacción de la síntesis de zeolitas a partir de subproductos de la combustión del carbón (CEVs) vía fusión alcalina previa a la reacción hidrotérmica son discutidos en detalle por [17], los cuales pueden dividirse en varias etapas: (1) fusión alcalina, (2) formación del gel de reacción y (3) cristalización hidrotérmica.

Durante la etapa de fusión alcalina, se introdujo una modificación de la clásica reacción sólido-sólido entre el activador alcalino (NaOH) y las partículas esféricas de la CEV, utilizando también la reacción sólido-líquido. En ambos casos el proceso de fusión alcalina jugó un papel importante en el colapso de las fases cristalinas de las CEVs a partir del cual se libera el contenido de Si, con la formación de silicato de sodio y sales de aluminato que constituyen los precursores para la síntesis de zeotipos y representan compuestos más reactivos que fueron disueltos en agua más fácilmente que las fases cristalinas presentes en las CEVs (cuarzo y mullita), las cuales son menos reactivas y tienen una baja velocidad de disolución como queda demostrado en su aparición como fases relictas en los productos sintetizados [17]. No obstante, se

considera que la reacción sólido-líquido presentó mayor difusión (movimiento de las moléculas de una región de alta concentración a otra de menor concentración), debido a que esta favoreció una mayor movilidad de las moléculas dentro de la fase líquida, mejor superficie de contacto, mayor reactividad y mejor homogenización de la mezcla de reacción con relación a la reacción sólido-sólido.

Durante la etapa de formación del gel de reacción, el  $\text{Al}(\text{OH})_3$  formado durante la etapa de fusión alcalina que produjo aluminato de sodio, reaccionó con silicatos para producir el gel de reacción [17]. La estructura del gel se debe a una reacción en la cual se forman moléculas grandes a partir de muchas moléculas pequeñas (polimerización). La composición y la estructura del gel polimerizado hidratado están controladas por el tamaño y la estructura de las especies que se polimerizan, lo cual se manifiesta en las diferencias observadas en los zeotipos sintetizados. Los geles típicos se preparan a partir de aluminato de sodio, silicato de sodio e hidróxido de sodio porque todos son solubles.

Durante la etapa de cristalización hidrotérmica ocurrieron propiamente tres eventos: periodo de inducción, nucleación y crecimiento cristalino. La cristalización de los zeotipos tuvo lugar después de un periodo de inducción, en el cual el gel de reacción y las especies en disolución sufren cambios constantes entre monómeros y clusters, por lo que se produce una constante aparición y desaparición de núcleos a través de las reacciones de hidrólisis y condensación, las cuales son las responsables de la formación de embriones de la fase sólida que al alcanzar su tamaño crítico constituyen los núcleos [37]. A mayor tiempo de envejecimiento, menores tiempos de inducción y más rápido crecimiento cristalino. El periodo de inducción puede estar influenciado por factores tales como la sobresaturación, la agitación, la presencia de impurezas, la viscosidad, entre otros aspectos [38]. No obstante, las condiciones de envejecimiento también afectan este proceso. En ese momento, tienen lugar reacciones de equilibrio entre iones de sodio y los componentes

aluminato y silicato de sodio, conduciendo así a su redistribución y a un reparto de los componentes de reacción entre las fases sólida y líquida, alcanzando un equilibrio entre ambas y tendiendo a la estructura ordenada de un cristal, lo cual se debe a la depolimerización del gel debido a los iones hidroxilos (OH) presentes en la mezcla de reacción. El periodo de inducción fue seguido por los procesos de nucleación y crecimiento cristalino. La disolución de silicato de sodio libera especies iónicas que fueron transportadas a los sitios de nucleación. A medida que la condensación de iones aluminato y silicato tuvo lugar, se produjo la precipitación de un gel de aluminosilicato. La nucleación es la transición de fase mediante la cual un volumen crítico de un gel semi-ordenado se transforma en una estructura suficientemente ordenada para formar un centro de crecimiento, a partir del cual se puede propagar la estructura cristalina. La polimerización fue el proceso responsable de la formación de los precursores que dieron lugar a los zeotipos, los cuales están constituidos de tetraedros de Si y Al distribuidos al azar a lo largo de cadenas poliméricas que son reticulados para proporcionar cavidades suficientemente grandes para acomodar los iones alcalinos de balance de carga. La formación de diferentes sitios de nucleación se desarrolló según la regla de Ostwald, con los individuos más grandes (usualmente con más baja contribución de energía libre de superficie y más estable) desestabilizando los coexistentes más pequeños de la misma fase, disminuyendo la distribución de tamaño partículas y promoviendo el crecimiento de cristales de zeolita progresivamente. La cristalización en general implicaba la asimilación de material de la solución por un proceso de crecimiento, que comenzó cuando los núcleos alcanzaron un tamaño crítico y los cristales comenzaron a crecer. El crecimiento cristalino se produjo durante la reacción hidrotérmica. Una fase estable alcanzó las condiciones de equilibrio necesarias para promover el crecimiento de los cristales de zeolita NaP1, faujasita y sodalita. Las tasas de crecimiento lineales de las zeolitas muestran una fuerte dependencia de la temperatura [37]. Sin

embargo, estas tasas también son influenciadas por diferentes variables, particularmente la composición molar del gel de reacción. El tratamiento hidrotérmico del gel de reacción a la temperatura y el tiempo de reacción programados produjeron la cristalización de zeolita NaP1, faujasita y sodalita.

Los resultados arriba presentados, sugieren que las CEVs representan una alternativa interesante no solo para la mitigación del impacto ambiental generado por la disposición de residuos industriales asociados a la combustión de carbón en Centrales Térmicas, sino para la producción de productos con propiedades convenientes para su aplicación en diferentes campos científico-tecnológicos y de gran beneficio a escala industrial. El tratamiento hidrotérmico convencional (sin fusión alcalina) indica que las concentraciones de Si y Al disueltos en condiciones de equilibrio no es proporcional al contenido de óxidos presentes en las CEVs, ya que el Al es aparentemente mucho más soluble que el Si [32], en contraposición a lo expuesto por [39], quienes reportaron la existencia de una aparente sincronización entre Si y Al que pueden ser disueltos a partir de la superficie de las partículas de CEVs durante el proceso de polimerización de los aluminosilicatos. Por lo tanto, es necesario adelantar futuros estudios que permitan llevar a cabo el proceso de síntesis de zeotipos bajo condiciones experimentales óptimas con el fin de preparar exitosamente productos puros altamente cristalinos, variando la relación Si/Al del material de partida, lo cual podría aumentar las tasas de crecimiento de los zeotipos. De esta manera, se espera que las fases cristalinas y amorfas en las CEVs sean convertidas en compuestos solubles que promuevan la formación de zeotipos, tales como zeolita NaP1, faujasita y sodalita, evitando la presencia de fases cristalinas relictas de los materiales de partida en los productos sintetizados. De otra parte, trabajos preliminares adelantados por los autores revelan que los zeotipos sintetizados pueden ser materiales eficientes como intercambiadores catiónicos selectivos, siendo una alternativa de gran importancia para la remediación de aguas residuales.

## Conclusiones

El presente estudio en el cual se variaron diferentes parámetros, tales como el procedimiento de fusión alcalina entre las CEVs y el NaOH (sólido-sólido y sólido-líquido), el tiempo de envejecimiento en condiciones estáticas y de ultrasonido, y el tiempo de tratamiento hidrotérmico, revela que la síntesis de zeotipos a partir de CEVs de Termopaipa (Boyacá) fue exitosa con la activación alcalina en estado sólido-sólido obteniendo como fase primaria zeolita NaP1 con tiempos de envejecimiento estático de 12 h y de tratamiento hidrotérmico de 12 h como fase primaria y con muy pocas fases cristalinas secundarias. No obstante, la síntesis también presentó buenos resultados para la activación alcalina en estado sólido-líquido, obteniendo como fase primaria faujasita con tiempos de envejecimiento estático de 12 h y de tratamiento hidrotérmico de 24 h. El envejecimiento con ultrasonido tanto en la activación alcalina sólido-sólido como sólido-líquido para las CEVs no presentó buenos resultados ya que se obtuvieron bajas intensidades en las fases cristalinas en los difractogramas para estos zeotipos, lo cual indica que el proceso de ultrasonido inhibe la formación de los cristales precursores durante el envejecimiento. En algunos casos, la formación de zeotipos no fue exitosa, teniendo en cuenta que los productos obtenidos contienen trazas de cuarzo y mullita, mientras que solo una fracción muy pequeña de los zeotipos (e.g., zeolita NaP1 o faujasita) se obtuvo. La aplicación industrial de estos zeotipos depende de su CEC, de su tamaño de poro y de su carga residual. Un producto con elevada CEC, tal como la zeolita NaP1, puede tener gran aplicabilidad en el tratamiento de aguas residuales, sin embargo, debe tenerse en cuenta que el tamaño del poro es un factor importante que controla su utilización como intercambiadores iónicos

## Agradecimientos

Los autores agradecen a la Vicerrectoría de Investigación y Extensión de la Universidad

Industrial de Santander por el apoyo financiero otorgado a través del Proyecto de Investigación No. 5454 “Síntesis de zeolitas a partir de residuos sólidos de la Industria Nacional del Carbón para la eliminación de cromo (Cr) de efluentes de industriales”. Esta investigación forma parte de la tesis de pregrado de la Universidad Industrial de Santander de LF Ávila y JA Lizcano. Los autores también agradecen a la Universidad Industrial de Santander por facilitar el uso de sus facilidades de investigación (DRX, SEM y FTIR), así como al recurso humano vinculado a estos laboratorios especializados. A Ofelia Ciendúa de la Unidad de Gestión Ambiental de GENSA S.A. E.S.P., por facilitar el ingreso y recolección de muestras de CEVs.

## Referencias

1. H. Höller, U. Barth. “Zeolite formation from fly ash”. *Fortschr. Miner.* Vol. 63. 1985. pp. 21-43.
2. C. Ríos, C. Williams, O. Castellanos. “Synthesis and characterization of zeolites by alkaline activation of kaolinite and industrial by-products (fly ash and natural clinker)”. *Bistua.* Vol. 4. 2006. pp. 60-71.
3. F. Mondragón, F. Rincón, L. Sierra, J. Escobar, J. Ramírez, J. Fernández. “New perspectives for coal ash utilization: Synthesis of zeolitic materials”. *Fuel.* Vol. 69. 1990. pp. 263-266.
4. D. Kolousek, V. Seidl, E. Prochazkova, J. Obsasnikova, L. Kubelkova, L. Svetlik. “Ecological utilization of power-plant fly ashes by their alteration to phillipsite: hydrothermal alteration, application”. *Acta Univ. Geol.* Vol. 37. 1993. pp. 167-178.
5. C. Lin, H. His. “Resource recovery of waste fly ash: Synthesis of zeolite-like materials”. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 29. 1995. pp. 1109-1117.
6. M. Park, J. Choi. “Synthesis of phillipsite from fly ash”. *Clay. Sci.* Vol. 9. 1995. pp. 219-229.
7. W. Shih, H. Chang, Z. Shen. “Conversion of class-F fly ash to zeolites”. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 371. 1995. pp. 39-44.
8. C. Amrhein, G. Haghnia, T. Kim, P. Mosher, R. Gagajena, T. Amanios, L. Torre. “Synthesis and properties of zeolites from fly ash”. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 30. 1996. pp. 735-742.

9. X. Querol, F. Plana, A. Alastuey, A. Lopez. "Synthesis of Na-zeolites from fly ash". *Fuel*. Vol. 76. 1997. pp. 793-799.
10. S. Rayalu, S. Meshram, M. Hasan. "Highly crystalline faujasitic zeolites from fly ash". *J. Hazard. Mater.* Vol. 77. 2000. pp. 123-131.
11. X. Querol, N. Moreno, J. Umaña, A. Alastuey, E. Hernández, A. López, F. Plana. "Synthesis of zeolites from fly ash: an overview". *Int. J. Coal. Geol.* Vol. 50. 2002. pp. 413-423.
12. N. Murayama, H. Yamamoto, J. Shibata. "Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction". *Int. J. Miner. Process.* Vol. 64. 2002. pp. 1-17.
13. T. Mouhtaridis, D. Charistos, N. Kantiranis, A. Filippidis, A. Kassoli, A. Tsirambidis. "GIS-type zeolite synthesis from Greek lignite sulphocalcic fly ash promoted by NaOH solutions". *Microporous Mesoporous Mater.* Vol. 61. 2003. pp. 57-67.
14. K. Ojha, N. Pradhan, A. Samanta. "Zeolite from fly ash: synthesis and characterization". *Bull. Mater. Sci.* Vol. 27. 2004. pp. 555-564.
15. M. Inada, Y. Eguchi, N. Enomoto, J. Hojo. "Synthesis of zeolite from coal ashes with different silica-alumina composition". *Fuel*. Vol. 84. 2005. pp. 299-304.
16. C. Ríos, C. Williams, C. Roberts. "A comparative study of two methods for the synthesis of fly ash-based sodium and potassium type zeolites with potential use in the purification of wastewaters". *Fuel*. Vol. 88. 2009. pp. 1403-1416.
17. J. Oviedo, J. Henao, C. Ríos. "A comparative study on conversion of industrial coal by-products in low SiO<sub>2</sub> zeolite of faujasite type". *Dyna*. Vol. 79. 2012. pp. 105-114.
18. N. Shigemoto, H. Hayashi, K. Miyaura. "Selective formation of Na-X zeolite from fly ash by fusion with sodium hydroxide prior to hydrothermal reaction". *J. Mater. Sci.* Vol. 28. 1993. pp. 4781-4786.
19. C. Ríos, C. Williams. "Synthesis of zeolitic materials from natural clinker: A new alternative for recycling coal combustion by-products". *Fuel*. Vol. 87. 2008. pp. 2482-2492.
20. X. Querol, F. Plana, A. Alastuey, A. Lopez, J. Andrés, R. Juan, P. Ferrer, C. Ruiz. "A fast method of recycling fly ash: Microwave assisted zeolite synthesis". *Environ. Sci. Technol.* Vol. 31. 1997. pp. 2527-2532.
21. M. Park, C. Choi, W. Lim, M. Kim, J. Choi, N. Heo. "Molten-salt method for the synthesis of zeolitic materials: I. Zeolite formation in alkaline molten-salt system". *Microporous Mesoporous Mater.* Vol. 37. 2000. pp. 81-89.
22. M. Park, C. Choi, W. Lim, M. Kim, J. Choi, N. Heo. "Molten-salt method for the synthesis of zeolitic materials: II. Characterization of zeolitic materials". *Microporous Mesoporous Mater.* Vol. 37. 2000. pp. 91-98.
23. G. Hollman, G. Steenbruggen, M. Janssen. "A two-step process for the synthesis of zeolites from coal fly ash". *Fuel*. Vol. 78. 1999. pp. 1225-1230.
24. N. Moreno, X. Querol, J. Andrés, A. López, M. Janssen, H. Nugteren, M. Towler, K. Stanton. "Determining suitability of a fly ash for silica extraction and zeolite synthesis". *J. Chem. Tech. and Biotech.* Vol. 79. 2004. pp. 1009-1018.
25. N. Moreno, X. Querol, C. Ayora, C. Fernández, M. Janssen. "Utilisation of zeolites synthesized from fly ash for the purification of acid mine waters". *Environ. Sci. Technol.* Vol. 35. 2001. pp. 3526-3534.
26. N. Moreno, X. Querol, C. Ayora, A. Alastuey, C. Fernández, M. Janssen. "Potential environmental applications of pure zeolitic material synthesized from fly ash". *J. Environ. Eng.* Vol. 127. 2001. pp. 994-1002.
27. X. Querol, N. Moreno, J. Umaña, R. Juan, S. Hernández, C. Fernández, C. Ayora, M. Janssen, J. García, A. Linares, D. Cazorla. "Application of zeolitic material synthesized from fly ash to the decontamination of waste water and flue gas". *J. Chem. Tech. and Biotech.* Vol. 77. 2002. pp. 292-298.
28. C. Ríos, C. Williams, C. Roberts. "Removal of heavy metals from acid mine drainage (AMD) using coal fly ash, natural clinker and synthetic zeolites". *J. Haz. Mater.* Vol. 156. 2008. pp. 23-35.
29. C. Ríos. *Synthesis of zeolites from geological materials and industrial wastes for potential application in environmental problems*. PhD Thesis, University of Wolverhampton. Wolverhampton UK. 2008. pp. 233.
30. IZA Structure Commission. *Database of Zeolite Structures*. Available on: <http://www.iza-structure.org/databases/> Accessed: June 25, 2012.
31. W. Lee, J. Deventer. "Use of Infrared Spectroscopy to Study Geopolymerization of Heterogeneous Amorphous Aluminosilicates". *Langmuir*. Vol. 19. 2003. pp. 8726-8734.
32. A. Fernández, A. Palomo. "Mid-infrared spectroscopic studies of alkali-activated fly ash structure".

- Microporous Mesoporous Mater.* Vol. 86. 2005. pp. 207-214.
33. J. Gadsden. *Infrared Spectra of Minerals and Related Inorganic Compounds*. 1<sup>st</sup> ed. Ed. Butterworths. London, UK. 1975. pp. 277.
34. J. Temujin, K. Okada, K. Mackenzie. "Effect of mechanochemical treatment on the crystallization behaviour of diphasic mullite gel". *Ceram. Int.* Vol. 25. 1999. pp. 85-90.
35. D. Breck. *Zeolite molecular sieves: structure chemistry and use*. 1<sup>st</sup> ed. Ed. John Wiley. New York, USA. 1974. pp. 771.
36. R. Szostak. *Molecular Sieves - Principles of Synthesis and Identification*. 1<sup>st</sup> ed. Ed. Van Nostrand Reinhold. New York, USA. 1989. pp. 359.
37. C. Cundy, P. Cox. "The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism". *Microporous Mesoporous Mater.* Vol. 82. 2005. pp. 1-78.
38. P. Cubillas, M. Anderson. "Synthesis Mechanism: Crystal Growth and Nucleation". J. Čejka, A. Corma, S. Zones (editors). *Zeolites and Catalysis, Synthesis, Reactions and Applications*. 1<sup>st</sup> ed. Ed. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim, Germany. 2010. pp. 1-55.
39. J. Jaarsveld, J. Deventer. "Effect of the alkali metal activator on the properties of fly ash-based geopolymers". *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 38. 1999. pp. 3932-3941.