UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Desarrollo de absorbentes a partir de cenizas volantes mediante procesos de activación ácida y básica a través de calentamiento convencional e intensificado mediante microondas

Santiago Torres Salamanca

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química
Bogotá D.C., Colombia
2021

Desarrollo de absorbentes a partir de cenizas volantes mediante procesos de activación ácida y básica a través de calentamiento convencional e intensificado mediante microondas

Santiago Torres Salamanca

Tesis o trabajo de investigación presentada(o) como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ingeniería Química

Director (a):

PhD. Hugo Martín Galindo Valbuena

Línea de Investigación:

Desarrollo de materiales adsorbentes

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química

Bogotá D.C., Colombia

2021

A mis padres y a mi hermana. A mi director Hugo Galindo y todas las personas que colaboraron para desarrollar este proyecto.

Declaración de obra original

Yo declaro lo siguiente:

He leído el Acuerdo 035 de 2003 del Consejo Académico de la Universidad Nacional. «Reglamento sobre propiedad intelectual» y la Normatividad Nacional relacionada al respeto de los derechos de autor. Esta disertación representa mi trabajo original, excepto donde he reconocido las ideas, las palabras, o materiales de otros autores.

Cuando se han presentado ideas o palabras de otros autores en esta disertación, he realizado su respectivo reconocimiento aplicando correctamente los esquemas de citas y referencias bibliográficas en el estilo requerido.

He obtenido el permiso del autor o editor para incluir cualquier material con derechos de autor (por ejemplo, tablas, figuras, instrumentos de encuesta o grandes porciones de texto).

Por último, he sometido esta disertación a la herramienta de integridad académica, definida por la universidad.

Nombre: Santiago Torres Salamanca

C.C. 1023961201

Fecha 16/10/2021

Agradecimientos

A Dios y la Virgen María por permitirme desarrollar este trabajo. A mis padres, Miryam Esperanza Salamanca y José Epifanio Torres, por el apoyo incondicional en el proceso de investigación. A mi hermana, Laura Rocío Torres S. por la compañía y la comprensión durante el desarrollo del proyecto. A mi director, Hugo Galindo, por el acompañamiento y la guía tanto en la idea como en la ejecución de este proyecto. A Andrés Cuellar por el apoyo y la motivación a continuar con el proyecto. A Ricardo Cortés, laboratorista del laboratorio de catálisis, por su colaboración con los procedimientos y métodos de medición. A Luz Adriana Suarez y Ferley Castillo, candidatos a Magister en Ingeniería Química y a Sebastián Noguera, Juan David Wilches y David Santiago Martin, estudiantes de Pregrado en Ingeniería Química por su entusiasmo y participación en la medición de algunas propiedades para el presente trabajo. A mis amigos, Diego Suarez, Jordan Cubillos e Iván Jiménez, por los momentos de diversión y descanso durante el proyecto.

A Minciencias por el soporte financiero de esta tesis de maestría a través del proyecto de investigación Intensificación mediante el uso de microondas del proceso de síntesis de zeolitas y aluminosilicatos amorfos a partir de residuos mineros micro particulados producidos en la sabana de Bogotá, financiado a través de la convocatoria 776-2017 CONFORMACION DE UN BANCO DE PROYECTOS ELEGIBLES DE GENERACION DE NUEVO CONOCIMIENTO – 2017. Y a la Universidad Nacional de Colombia por prestar sus laboratorios y equipos en el Laboratorio de Ingeniería Química para realizarlo.

Resumen

Desarrollo de adsorbentes a partir de óxidos de hierro y cenizas volantes activadas de manera ácida y básica a través de calentamiento convencional e intensificado mediante microondas

Las propiedades de algunas micropartículas hacen que puedan ser utilizados como adsorbentes de contaminantes de agua. Su bajo costo y facilidad de aplicación demuestran que tiene el potencial para adsorber contaminantes en el tratamiento de aguas. En este estudio, se evaluaron las técnicas tradicionales de síntesis de óxidos de hierro y activación de cenizas volantes (un residuo industrial) para adsorber arsénico, asfaltenos y fenol, con el objetivo de identificar los procedimientos que generan los mejores adsorbentes. Se encontró que el mejor adsorbente de arsénico entre los materiales estudiados es óxido de hierro con 5 mL de NaOH sintetizado en microondas, con una adsorción máxima de 35.46 mg de As/g de sólido. Para la adsorción de asfaltenos, el sólido de mayor capacidad de adsorción es la ceniza volante activada con NaOH en microondas las de mayor capacidad con 49.5 mg de asfaltenos/g de sólido. Y para el fenol, el mejor adsorbente es la ceniza volante activada con una mezcla de NaOH y KOH por calentamiento tradicional por 20 h con una adsorción de 1.19 mg de fenol/g de sólido. Se concluye que la estructura molecular afecta la afinidad entre la superficie del adsorbato y el adsorbente y que los procesos con microondas generan solidos con mejor estructura, mayor capacidad de adsorción, menor tiempo de reacción y menor gasto de energía.

Palabras clave: Adsorción, microondas, síntesis, activación.

Abstract

Development of adsorbents from iron oxides and fly ash activated in an acid and basic treatments through conventional and intensified microwave-assisted heating

Properties of microparticles make them possible to be used as adsorbents of water contaminants. Its low cost and ease of application show that it has the potential for adsorber contaminants in water treatment. In this study, traditional synthesis techniques were evaluated and fly ash activation (an industrial waste) for arsenic, asphaltenes and phenol, with the aim of identifying the procedures generated by the best adsorbents. It was found that the best arsenic adsorbent between the materials studied is microwave-synthesized iron oxide with 5 ml of NaOH, with a maximum adsorption of 35.46 mg As /g solid. For asphaltenes adsorption, the solid of greater adsorption capacity is the microwave-activated flying ash with NaOH those of greater capacity with 49.5 mg asphaltenes / g solid. And for phenol, the best adsorbent is the flying ash activated with a mixture of NaOH and KOH by traditional heating for 20 h with an adsorption of 1.19 mg phenol / g solid. In conclusion, the molecular structure affects the affinity between the surface of the adsorbate and the adsorbent and that the microwave processes generate solids with better structure, greater adsorption capacity, less reaction time and lower energy expenditure.

Keywords: adsorption, microwave, synthesis, activation.

Contenido

..... Pág.

Resumen IX

Lista de figuras XII

Lista de tablas XIV

Introducción 1

Capítulo 1 Adsorbentes a partir de Óxidos de Hierro 5

1.1. Revisión Bibliográfica 5
1.1.1. Adsorción 5
1.1.2. Adsorbatos 9
1.1.3. Adsorbentes: Óxidos de Hierro 14
1.1.4. Caracterización 18
1.2. Materiales y métodos 18
1.2.1. Materiales y equipos 18
1.2.2. Métodos 22
1.3. Resultados y discusión 26
1.4. Conclusiones y recomendaciones 35

Capítulo 2 Adsorbentes a partir de Cenizas Volantes 37

2.1. Revisión bibliográfica 37
2.1.1. Cenizas Volantes 37
2.1.2. Adsorción y Caracterización 41
2.2. Materiales y métodos 42
2.2.1. Materiales y equipos 42
2.2.2. Métodos 42
2.3. Resultados y discusión 44
2.4. Conclusiones y recomendaciones 51

Capítulo 3 Conclusiones y recomendaciones 53

3.1. Conclusiones 53
3.2. Recomendaciones 54

Bibliografía 64

Lista de figuras

.....Pág.

Figura 1-1. Modelos de isotermas de adsorción (Patiha, Heraldy, Hidayat, & Firdaus, 2016). 7
Figura 1-2. Estructura de los asfaltenos (Gomez, y otros, 2003) 12
Figura 1-3. Estructura química del fenol. (Dibujada por el autor) 13
Figura 1-4. Reactores de alta presión. 19
Figura 1-5. Microondas MARS 6 20
Figura 1-6. Espectrofotómetro SHIMADZU UV-3600 Plus.....20
Figura 1-7. Espectrofotómetro Modelo iCE 3300 Thermo Scientific.....21
Figura 1-8. Equipo de Adsorción 21
Figura 1-9: Procedimiento general de síntesis de óxidos de hierro 22
Figura 1-10: Procedimiento general de adsorción 24
Figura 1-11: Microscopías SEM de síntesis tradicional de (a) FE7mL16hmad, (b) FE7mL24h, (c) FE7mL48h 27
Figura 1-12: Microscopias SEM de síntesis por microondas de (a) FE10mL1h, (b) FE7mLKOH, (c) FE7mL1h, (d) FE7mL2h, (e) FE5mL1h 28
Figura 1-13: Cantidad adsorbida de arsénico para cada sólido estudiado.....31
Figura 1-14: Datos experimentales y ajuste Langmuir para la adsorción de As en FE5mL1h 32
Figura 1-15: Datos experimentales y ajuste Langmuir para la adsorción de As en FE7mL1h 33
Figura 1-16: Datos experimentales y ajuste Langmuir para la adsorción de As en FE7mLKOH 33
Figura 1-17. Potencia y temperatura en el tiempo de reacción en el microondas. 35
Figura 2-1: Procedimiento general de activación de cenizas volantes.....44
Figura 2-2: Microscopía SEM de (a) CFA, (b) SFA, (c) SFA-N (2), (d) CFA-N-K 45
Figura 2-3: Capacidad de adsorción de fenol sobre ceniza volante activada 47
Figura 2-4: Isoterma de adsorción CFA-N-K (M) 48
Figura 2-5: Isoterma de adsorción SFA-N (M).....48
Figura 2-6: Isoterma de adsorción CFA-N-K (V).....49
Figura 2-7. Potencia y temperatura de microondas durante la activación básica.....51
Figura 3-1: Curva de calibración de asfaltenos longitud de onda de 875 nm.....55
Figura 3-2: Curva de calibración logarítmica del fenol a longitud de onda de 269 nm 55
Figura 3-3. Calibración de absorción atómica del Arsénico longitud de onda 193.7 nm .56

Figura 3-4. Isoterma de adsorción de nitrógeno para el Fe5mL1h 59
Figura 3-5 Isoterma de adsorción de nitrógeno para el Fe7mL1h 59
Figura 3-6. Isoterma de adsorción de nitrógeno para el Fe7mL24h 60
Figura 3-7. Isoterma de adsorción de nitrógeno para el Fe7mL48h 60
Figura 3-8. Isoterma de adsorción de nitrógeno para el Fe7mLKOH 60
Figura 3-9. Distribución de tamaño de poro para el Fe5mL1h 61
Figura 3-10. Distribución de tamaño de poro para el Fe7mL1h 61
Figura 3-11. Distribución de tamaño de poro para el Fe7mL24h 62
Figura 3-12. Distribución de tamaño de poro para el Fe7mL48h 62
Figura 3-13. Distribución de tamaño de poro para el Fe7mLKOH..... 63

Lista de tablas

.....Pág.

Tabla 1-1. Límite máximo permitidos de arsénico en diferentes tipos de agua (Ministerio de Agricultura, 1984).....11
Tabla 1-2: Condiciones utilizadas de las partículas de hierro. 23
Tabla 1-3. Área BET.....29
Tabla 2-1: Clasificación y composición química de las cenizas volantes (ASTM, 2019) .38
Tabla 2-2: Antecedentes de adsorciones.....39
Tabla 2-3: Condiciones de activación ácida.....43
Tabla 2-4: Condiciones de activación básica.....43
Tabla 3-1. Florescencia de rayos X para las cenizas volantes sin activar (SFA) y activadas con NaOH y KOH por una hora (SFA NK).....57
Tabla 3-2 Florescencia de rayos X para las cenizas volantes calcinadas (CFA) y activadas con NaOH y KOH por una hora (CFA NK) 58

Introducción

Las propiedades específicas de las micropartículas han despertado el interés de la industria en los últimos años dado la posibilidad de descubrir nuevas funciones y aplicaciones de materiales ya conocidos. Una de las características más estudiadas es la adsorción, puesto que depende de la superficie del material. Dicha superficie es capaz de interactuar con un soluto para retirarlo de una solución, como es el caso de los contaminantes de agua. La extracción de estos últimos es de gran interés para el mantenimiento de la salud y la vida en la tierra (Sadegh, y otros, 2017).

Actualmente, se requiere retirar metales pesados en aguas tanto superficiales como subterráneas pues representan un riesgo para los ecosistemas (Saha, y otros, 2017). Aunque muchos de estos metales (Cu, Mn y Cr) son esenciales para los humanos, su presencia en exceso puede ser tóxica (Armendáriz, y otros, 2015). Además, otros metales pesados (como As, Hg, Cd y Pb) son altamente tóxicos a bajas concentraciones sin beneficios conocidos para la humanidad.

Por otra parte, dada la capacidad de bioacumulación y la naturaleza persistente de los metales pesados, estos son considerados contaminantes de prioridad entre las posibles sustancias tóxicas que han sido liberadas por las actividades humanas (Mainali, Pham, Ngo, & Guo, 2013). Teniendo en cuenta lo anterior, resulta necesaria la remoción de estos materiales tóxicos del agua para la protección el medio ambiente y de la salud. De esta forma se han utilizado multiplicidad de métodos convencionales como la reducción, precipitación, adsorción, oxidación e intercambio iónico. Entre estos métodos destaca la adsorción por su alta eficiencia y bajo costo (Sadegh, y otros, 2017).

Los adsorbentes más conocidos son el carbón activado, las zeolitas, algunos biomateriales, polímeros. Sin embargo, la eficiencia de adsorción de estos materiales es relativamente baja (Gupta, y otros, 2016). Las micropartículas, entonces, emergen como adsorbentes más eficientes que los convencionales, principalmente debido a su gran área

superficial que puede contener mayor cantidad de sitios de adsorción y, por lo tanto, pueden tener mayor eficiencia y menor tiempo de adsorción (Dil, Ghaedi, & Asfaram, 2017).

Se han planteado diferentes tipos de micropartículas para la descontaminación de las aguas residuales, subterráneas, superficiales y potables (Sadegh, Ghoshekandi, Masjedi, Mahmoodi, & Kazemi, 2016). En general, se busca que un adsorbente sea de bajo impacto ambiental con gran selectividad a los contaminantes en baja concentración. Lo ideal sería que también se les pueda retirar fácilmente los compuestos adsorbidos y que se pudieran reciclar. En los últimos años, ha quedado demostrado que, en su mayoría, los micromateriales pueden satisfacer estas condiciones (Sharma, Srivastava, Singh, Kaul, & Weng, 2009).

Varios estudios han demostrado que materiales como los nanotubos de carbono (Chen & Wang, 2006), el grafeno (Wang, Sun, Ang, & Tadé, 2013), los óxidos de hierro manganeso, titanio y zinc (Singh, Barick, & Bahadur, 2013) pueden tener un gran valor en la remoción de varios contaminantes. Además, son eficientes, ambientalmente amigables y con buena perspectiva económica.

Para la síntesis de estos materiales novedosos existen muchos métodos entre los cuales se encuentra la micro emulsión, el tratamiento hidrotérmico y la síntesis asistida por microondas. Este último tratamiento ha sido estudiado ventajas en las que se incluyen la reducción en el uso de energía, el desarrollo de procesos completamente automáticos y el desarrollo de nuevos materiales (Fernández, Muñoz, & Herranz, 2019). No obstante, pocos de los materiales anteriormente descritos han sido sintetizados con microondas.

Otra de las consideraciones que se deben tener en cuenta al momento de la síntesis de los materiales adsorbentes son los reactivos. La mayoría de los estudios anteriormente citados utilizan reactivos de alta pureza y costo. No obstante, existen algunas sustancias consideradas como desechos en otros procesos que pueden ser utilizadas en la síntesis de dichos materiales. Es el caso de la ceniza volante, la cual es parte de las sustancias efluentes de los procesos petroquímicos. Dado su pequeño tamaño de partícula y gran área superficial, tiene el potencial de adsorber por sí misma algunos contaminantes (Ahmaruzzaman, 2009) .

Al igual que en la síntesis de partículas, los tratamientos hidrotérmicos y el uso de microondas permiten que la adsorción de contaminantes pueda ser mejorada. (Bada & Potgieter-Vermaak, 2015).

De acuerdo con lo anterior, es posible continuar con la investigación en torno a nuevos materiales como adsorbentes de contaminantes de agua. Por ende, el objetivo de esta investigación es evaluar la capacidad de adsorción de contaminantes que presentan los sólidos obtenidos a partir de procesos de activación (ácidos y básicos) de cenizas volantes y de la síntesis de óxidos de hierro mediante procesos tradicionales y asistidos con microondas.

Los contaminantes que fueron estudiados se escogidos debido al amplio rango que presentan en términos de estructura molecular y que permite definir la afinidad de las partículas obtenidas con diferentes tipos de compuestos. Así, de la parte de compuestos orgánicos se estudiaron los asfaltenos, los cuales son depósitos de petróleo que pueden contaminar los cuerpos de agua y taponar tuberías. También se hicieron algunas pruebas de adsorción de fenol, un compuesto orgánico más simple que los asfaltenos. Y, de la parte de compuestos inorgánicos, se trabajó con arsénico.

Dichos contaminantes fueron diluidos y puestos en contacto con las partículas obtenidas a partir de procesos hidrotérmicos (tradicionales y con microondas) o con los óxidos de hierro sintetizados con microondas o tratamientos convencionales. De esta forma, se busca identificar el procedimiento que mejora la eficiencia de la adsorción de contaminantes con diferentes estructuras químicas.

También, es importante determinar la capacidad de adsorción de contaminantes que presentan los sólidos producidos y establecer las características que se ven potenciadas al mejorar la adsorción con los procedimientos de activación y de síntesis con microondas.

Las isotermas encontradas agregan aún más información sobre las partículas y sus características con el fin que sean producidos y utilizados en el tratamiento de cuerpos de agua, sin afectar negativamente al ambiente. Se presentan materiales con mayor potencial de eliminación de contaminantes y se exploran nuevas formas de preparación, sin

embargo, es necesario seguir investigando en torno a la posibilidad de desorber el contaminante y reutilizar las partículas obtenidas.

Para enfocarse en cada material, el presente trabajo se divide en 3 capítulos. El primero detalla los materiales obtenidos a partir de las cenizas volantes; el segundo se enfoca en los óxidos de hierro sintetizados con microondas; y, el tercero muestra las conclusiones y las recomendaciones.

Finalmente, es importante resaltar que este proyecto fue financiado por Colciencias a través de la convocatoria 776-2017 CONFORMACION DE UN BANCO DE PROYECTOS ELEGIBLES DE GENERACION DE NUEVO CONOCIMIENTO – 2017. El proyecto presentado y financiado se llamó Intensificación mediante el uso de microondas del proceso de síntesis de zeolitas y aluminosilicatos amorfos a partir de residuos mineros microparticulados producidos en la sabana de Bogotá.

Capítulo 1 Adsorbentes a partir de Óxidos de Hierro

1.1. Revisión Bibliográfica

1.1.1. Adsorción

El fenómeno de adsorción se refiere a la retención de un compuesto sobre una superficie, en este caso, la retención de las moléculas de un soluto (adsorbato) en la superficie de un sólido (adsorbente) (Sadegh, y otros, 2017). Suele ser un fenómeno dinámico, en el cual, las moléculas del adsorbato chocan, son retenidas por interacciones con el adsorbente y, a la vez, son liberadas al fluido del cual provienen.

Generalmente, al alcanzar el equilibrio, la concentración superficial del adsorbato es mayor a la concentración del fluido (Orihuela, 2015). Dependiendo de las fuerzas involucradas en la retención, la adsorción puede ser física o química.

En el caso de la adsorción física (fisisorción), las fuerzas involucradas son de atracción secundarias como las fuerzas de Van der Waals, dipolo-dipolo y dipolo inducido. Se puede utilizar para la medida del área superficial de un catalizador y determinar tanto la distribución como el tamaño de los poros. Incluso, se puede estudiar la condensación de los componentes de una reacción que ocurre en medio gaseoso a temperatura cercana a la de ebullición (Satterfield, 1996).

Este tipo de adsorción tiene calores de adsorción pequeños (del orden de 5-10 kcal/mol) con energías de activación también pequeñas (1 kcal/mol). Además, también se consideran fenómenos multicapa y, en su mayoría, son fenómenos reversibles (Orihuela, 2015).

Por su parte, la adsorción química (quimisorción) implica un enlace químico, una transferencia de electrones entre el adsorbato y el adsorbente. La mayoría de las reacciones catalizadas por un sólido tienen como un paso intermedio la quimisorción de uno o más reactivos. Su compresión es importante para desarrollar los mecanismos de reacción de este tipo de reacciones. También, esta técnica puede ser usada para determinar el área superficial que tiene la capacidad de hacer una adsorción selectiva por un componente (Satterfield, 1996).

En algunas ocasiones se puede considerar que el fenómeno es irreversible y su calor de adsorción varía entre 2 a 100 kcal/mol. Dado que se forma un enlace químico entre adsorbato y adsorbente, no se consideran fenómenos de multicapa (Orihuela, 2015).

Se puede afirmar que las fuerzas involucradas en la fisisorción son menores que aquellas involucradas en la quimisorción, por lo cual, la fisisorción no causa una deformación de los campos de fuerza lo suficiente mente alta para que tenga un efecto en la reactividad de la sustancia.

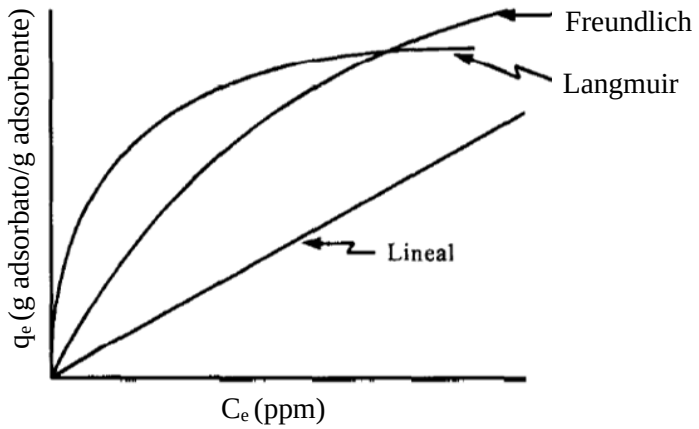
Para la caracterización de la adsorción, se tiene en cuenta que, para una presión y temperatura determinada, la concentración del adsorbato en el seno del fluido disminuye y, por ende, la fuerza impulsora del fenómeno disminuye. De esta manera, el sistema alcanza el equilibrio y existe una relación entre la concentración del fluido y la cantidad de adsorbato retenida por el sólido. Dicha relación se puede establecer en una isoterma de adsorción (Orihuela, 2015).

Isotermas de adsoción

Las isotermas de adsorción son curvas a temperatura constante que describen la relación entre la concentración en equilibrio del adsorbato en el seno del fluido y la cantidad adsorbida sobre la superficie de un sólido. Su forma varía dependiendo de la naturaleza del adsorbato, la naturaleza del adsorbente y la formación de multicapas. Para modelarlas, usualmente se tienen los métodos que se explican en las siguientes dos secciones.

Las isotermas de adsorción (Figura 1-1) implica una adsorción reversible en donde hay poca o ninguna histéresis (Wang, Liu, Tan, Xu, & Gray, 2016).

Figura 1-1. Modelos de isotermas de adsorción (Patiha, Heraldy, Hidayat, & Firdaus, 2016).



Isoterma de Langmuir

Este método es el más utilizado, dada su simplicidad y su gran utilidad para formular expresiones cinéticas de reacciones catalíticas. Este modelo supone una adsorción en monocapa, pues asume que las especies adsorbidas tienen puntos de unión específicos con la superficie. Lo anterior quiere decir que el sistema llega a un punto de saturación. Por otra parte, este modelo implica que la energía de adsorción es independiente de la cobertura de la superficie, es decir, que los sitios son equivalentes y dicha energía no depende de la presencia otras moléculas adsorbidas en sitios adyacentes (Patiha, Heraldy, Hidayat, & Firdaus, 2016).

Para la deducción matemática del modelo, se considera una sustancia A con concentración C_A que se adsorbe en la superficie de un sólido. La fracción de sitios ocupados donde la adsorción es posible es θ_A. Entonces se tiene que la velocidad de adsorción es proporcional a las colisiones con los sitios que no están ocupados (Satterfield, 1996):

$$\left(\frac{dn_A}{dt}\right)_{ads} = k(1-\theta_A)C_A \tag{1.1}$$

De manera similar, la velocidad de desorción es proporcional al número de moléculas adsorbidas:

$$\left(\frac{dn_A}{dt}\right)_{des} = k'\theta_A \tag{1.2}$$

En el equilibrio, estas dos velocidades son iguales, por tanto:

$$k(1-\theta_{Ae})C_{Ae} = k'\theta_{Ae} \tag{1.3}$$

La ecuación se expresa de la forma:

$$\theta_{Ae} = \frac{kC_{Ae}}{k' + kC_{Ae}} = \frac{K_A C_{Ae}}{1 + K_A C_{Ae}} \tag{1.4}$$

En donde KA es la constante de adsorción en equilibrio, definida como k/k'.

Teniendo en cuenta que $\theta_A = \frac{q_e}{q_{max}}$ (donde q_e es la cantidad de adsorbato adsorbido en el equilibrio y q_{max} la máxima cantidad de adsorbato adsorbido posible), la ecuación del modelo puede expresarse como:

$$q_e = q_{max}\frac{K_A C_{Ae}}{1 + K_A C_{Ae}} \tag{1.5}$$

De la Ecuación (1.6) se puede concluir que un mayor valor de K implica una unión más fuerte.

Los parámetros de esta ecuación pueden ajustarse con los datos experimentales. Para el ajuste, se puede utilizar la siguiente linealización (Sadegh, y otros, 2017):

$$\frac{C_{Ae}}{q_e} = \frac{1}{q_{max}K_A} + \frac{1}{q_{max}}C_{Ae} \tag{1.6}$$

En la cual se conocen los valores experimentales de la concentración en el equilibrio y de q_e. Al graficar la relación entre estos dos valores respecto a la concentración en el equilibrio se encuentra una línea recta cuyo intercepto y pendiente permiten calcular la cantidad máxima de soluto que adsorbe el material en forma de monocapa y la constante de adsorción.

Isoterma de Freundlich

Este modelo fue derivado de manera empírica y su ecuación tiene la siguiente forma:

$$q_e = cC_{Ae}^{\frac{1}{n}} \tag{1.7}$$

Con n y c como parámetros experimentales.

Este modelo supone una superficie de adsorción heterogénea (no toda la superficie tiene los mismos sitios de adsorción), la existencia de interacciones entre las moléculas del adsorbato y que hay presencia de varias capas en la adsorción. Un sistema que tiene el comportamiento Langmuir puede ser equivalente a una aproximación con el modelo de Freundlich (Orihuela, 2015).

El valor de n se puede tomar como una representación de la interacción entre las moléculas de la especie adsorbida. Un valor de $n > 1$ es interpretado como que las moléculas adsorbidas se repelen una a la otra. Si $n < 1$, entonces las moléculas se atraen una a la otra. Por su parte, el parámetro c está relacionado con la fracción de superficie específica por mol de adsorbato.

1.1.2. Adsorbatos

Los compuestos que se van a adsorber presentan una estructura química muy diferente. Lo anterior, se escogió para ampliar el rango de características fisicoquímicas relacionadas con la adsorción y verificar los casos en los cuales existe adsorción.

- ***Arsénico***

Es un compuesto metaloide que se presenta en varias especies químicas, con alta toxicidad. Se han encontrado pozos de agua con concentraciones mayores a 0.05 mg/L (Varela, López, & Montiel, 2013), lo que amenaza la salud de la población que vive de esos pozos.

En la naturaleza, está presente de forma natural en el suelo, bajo formas de baja solubilidad y lento desgaste. En cambio, los compuestos de arsénico que se generan por actividad humana son más solubles y, por ende, más fáciles de transportar. Las industrias que pueden generar residuos con arsénico son: el tratamiento de madera, la industria farmacéutica y la de producción de energía (por impurezas en el carbón). Antiguamente se usaba en pesticidas que lo ha hecho un pasivo ambiental en las tierras de cultivos y con posibilidad de ser lixiviado o arrastrado a corrientes de agua (Varela, López, & Montiel, 2013).

En cuanto a los efectos adversos sobre la salud humana, se ha reportado que la ingestión de arsénico puede generar cáncer de vejiga, en los pulmones, en la piel, en el páncreas y en el hígado. También, daña el sistema nervioso central y periférico, incluso tiene afectaciones al corazón y al sistema circulatorio, junto con problemas reproductivos y mutaciones. Actualmente, la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer clasifica al arsénico en el Grupo I, la clasificación más alta de sustancias cancerígenas (Alonso, 2014).

Las formas más comunes del arsénico en agua potable son los óxidos, como arseniato, As (V) (H_3AsO_4, $H_2AsO_4^-$ y $HAsO_4^{2-}$) y arsenito, As (III) ((H_3AsO_3, $H_2AsO_3^-$ y $HAsO_3^{2-}$) los cuales no son fáciles de destruir y solo pueden ser convertidos entre los mismos óxidos o transformados en compuestos insolubles (Luo, y otros, 2012). Para eliminar el exceso de arsénico en el agua existen varias opciones, como lo son: el ablandamiento de agua, filtros de carbón, filtros de arena y antracita, aireación, coagulación y oxidación. El lecho granular de óxido férrico ha sido probado, eliminando el arsénico V y el III, este último el más recalcitrante y tóxico. Dado que este compuesto está presente en las cenizas volantes, se espera que las activaciones mejoren la adsorción de este compuesto (Varela, López, & Montiel, 2013).

En cuanto a normatividad en Colombia, está el decreto 1594 de 1984 (Ministerio de Agricultura, 1984), modificado por el decreto 1076 de 2015 y los límites que plantea se muestran en la Tabla 1-1.

Tabla 1-1. Límite máximo permitidos de arsénico en diferentes tipos de agua (Ministerio de Agricultura, 1984)

Tipos de agua	Valor límite (mg/L)
Agua de uso en agricultura	0.1
Preservación de flora y fauna en aguas dulces frías o calientes	0.1
Agua para el consumo animal	0.2
Agua potable para consumo humano y doméstico	0.01
Disposición de aguas residuales	0.01

Existen múltiples técnicas para la remoción de arsénico en cuerpos de agua entre las que se encuentran: Coagulación/precipitación, osmosis inversa, intercambio iónico y adsorción. La mayoría de estas técnicas requieren grandes y costosas instalaciones, por lo que la adsorción resalta en su bajo costo (Sumathi & Alagumuthu, 2014)

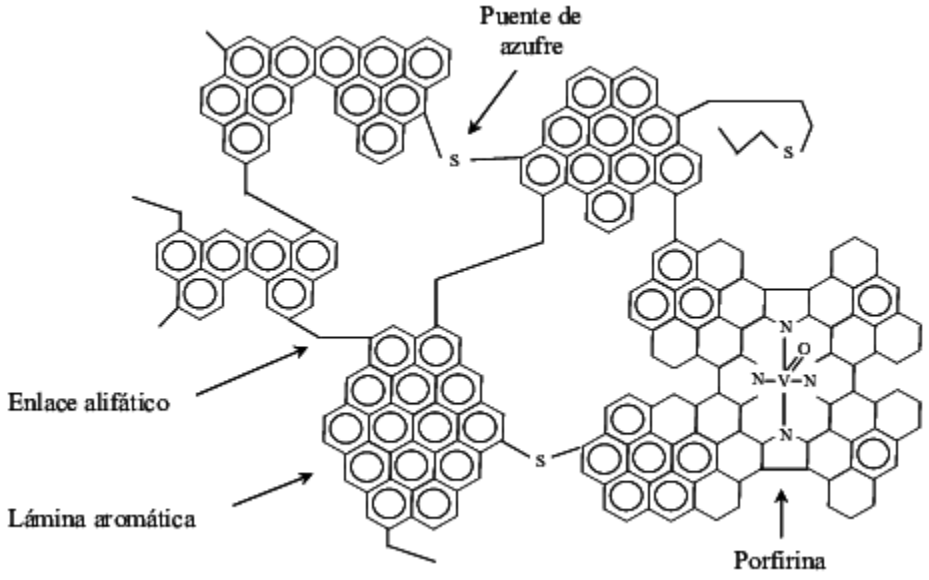
- ***Asfaltenos***

Los asfaltenos son los compuestos que hacen parte de la fracción más pesada del petróleo. Son insolubles en n-heptano, pero solubles en benceno caliente. Suelen ser complejos moleculares de alto peso molecular, con grandes volúmenes y viscosidades. Su origen está ligado con la formación del bitumen de petróleo. El material orgánico que pasa por diferentes procesos geológicos durante millones de años en las que estructuras orgánicas se rompen en fracciones más delgadas. Los asfaltenos tienden a agregarse, lo que puede conducir a un aumento en la solubilidad si el tamaño de las partículas es menor al tamaño crítico de sedimentación (Herrera, 2015).

Por otra parte, los asfaltenos actúan como agente surfactante natural en las emulsiones de petróleo con agua. Lo anterior, se debe a que, al agregarse, forman micelas que crean una carga en la superficie de la interfase (Marczewski & Szymula, 2002).

Su compleja estructura de anillos aromáticos condensados (Figura 1-2) provoca la acumulación en los ecosistemas donde se derrama petróleo de manera accidental o inducida. Los agregados de asfaltenos pueden tener una superficie activa que podrían estabilizar las emulsiones de agua y crudo. (Wang, Liu, Tan, Xu, & Gray, 2016) Esto puede causar alteraciones en la calidad del suelo y en la flora y fauna del ecosistema, siendo un compuesto recalcitrante. Actualmente se usan técnicas de precipitación para la eliminación de los asfaltenos de agua (Camacho, García, Fernández, & Labrador, 2016).

Figura 1-2. Estructura de los asfaltenos (Gomez, y otros, 2003)



Sin embargo, se ha observado que los asfaltenos pueden ser adsorbidos en la roca de la pared de donde se encuentra la reserva. Para simular las condiciones naturales a las cuales puede presentar este fenómeno, se utiliza tolueno como solvente y óxidos típicos de las rocas, tales como los óxidos de hierro (Fe_2O_3) y de titanio (TiO_2) (Wang, Liu, Tan, Xu, & Gray, 2016).

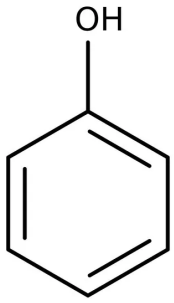
Múltiples interacciones determinan la absorción de los asfaltenos en minerales, entre las que se encuentran interacciones electrostáticas, de van der Waals, ácido-base, coordinación y puentes de hidrógeno que se generan con el medio solvente. La capa inicial de asfaltenos que se adsorbe no se desorbe fácilmente y la mayor parte de esta primera

capa está retenida irreversiblemente sobre la superficie del material, solo se puede remover si se utiliza un solvente más fuerte o se altera la química de la superficie (Adams, 2014).

- ***Fenol***

El fenol es uno de los contaminantes de alta prioridad debido a su alta toxicidad y posible acumulación en el ambiente. Es introducido a las aguas superficiales a través de efluentes industriales de procesos petroquímicos (relacionados con la gasolina, plásticos, desinfectantes), procesos farmacéuticos, producción de acero y los desechos domésticos o agrícolas (Lin & Juang, 2009). Su alta toxicidad se ve reflejada en enfermedades como excesiva pérdida de peso, diarrea, vértigo y enfermedades en hígado y sangre (US Enviromental Protection Agency, 2000).

Figura 1-3. Estructura química del fenol. (Dibujada por el autor)



Teniendo en cuenta su estructura química (
Figura **1-3**) y sus propiedades, se han utilizado diversos métodos para basados en coagulación, oxidación, sedimentación, filtración, adsorción, osmosis, intercambio iónico, entre otros. Una vez más, la adsorción resalta por su sostenibilidad.

Entre los adsorbentes más destacados se encuentran: el carbón activado, resinas sintéticas, zeolitas, carbón, ceniza volante, cenizas, lodos adsorbentes y algunas arcillas (Lin & Juang, 2009).

1.1.3. Adsorbentes: Óxidos de Hierro

Los óxidos de hierro son los compuestos metálicos más abundantes sobre la superficie de la tierra que han mostrado potencial para adsorber diferentes sustancias. Suelen tener cristales pequeños y se agregan, dispersan o recubren otros materiales. Sus pequeños cristales tienen una gran área superficial lo cual les da la capacidad de adsorber diferentes sustancias, en particular, los fosfatos del suelo. (Acevedo-Sandoval, Ortiz-Hernández, Cruz-Sánchez, & Cruz-Chávez, 2004). Se presentan naturalmente en los suelos, especialmente en los suelos meteóricos y tiene una interacción específica con diferentes iones como el As (III) y el As(V). (Mayo, y otros, 2007).

En el caso de las nanopartículas, las formas más importantes de los óxidos de hierro se conocen como magnetita (Fe_3O_4) y maghemita (γ-Fe_2O_3). Estos nanomateriales han sido ampliamente estudiados debido a su gran capacidad para remover contaminantes. En medio básico, se ha demostrado la presencia del anión OH^- sobre la superficie, el cual es un fuerte adsorbente de arsénico (Mihir & Barve, 2015).

- ***Propiedades fisicoquímicas***

Las partículas de óxido de hierro tienen gran área superficial que les permite remover varios contaminantes de agua. Tienen una velocidad de adsorción alta, lo que reduce tiempos de operación y suelen tener propiedades magnéticas que permiten una recolección sencilla y práctica (Tang & Lo, 2013). Son compuestos con gran estabilidad química lo cual influye en sus aplicaciones como adsorbentes.

Estas partículas no tienen alta reactividad ya que se forman agregados y tienen magnetismo (Kim, Tratnyek, & Chang, 2008). Su color varía desde rojo ladrillo hasta gris oscuro pasando por colores como marrón.

En el caso de la magnetita, es un sólido mezcla entre los óxidos ferroso y férrico, que es insoluble en agua. Tiene cristales en forma hexoctahedrica. Por su parte la maghemita es una forma oxidada de la magnetita, la cual difiere significativamente en sus propiedades ópticas y eléctricas. La maghemita es más estable químicamente que la magnetita (Serna & Morales, 2004).

- ***Usos***

Los óxidos de hierro son usados en diversas industrias. La magnetita se usa sobre todo en la fabricación de acero como fuente de hierro. También, se ha utilizado como catalizador para la producción de amoníaco y como pigmentos (American Chemical Society, 2020). También, tanto la magnetita como la maghemita pueden ser usados en la farmacia y la nano medicina, en la separación de células, como agentes contrastante y transportadores de medicamentos en el tratamiento de cáncer. Incluso se han desarrollado nano marcadores magnéticos de patógenos o microchips. Por otra parte, en el sector de la energía, los óxidos de hierro resaltan como un posible ánodo en las baterías de litio. Finalmente, en el sector ambiental, son utilizados para facilitar la purificación de agua y de suelos (Aivazoglou, Metaxa, & Hristoforou, 2018).

Su elevada selectividad por contaminantes tanto orgánicos como inorgánicos y su alta área superficial aumentan la aplicación como adsorbente, sin contar con su bajo costo, síntesis sencilla y fácil acceso.

En la adsorción de diferentes contaminantes como el As y el Cr, se ha demostrado que para una mezcla de magnetita y maghemita, depende en gran medida del pH, tiempo de contacto y la concentración inicial de los contaminantes. Las partículas de magnetita han demostrado adsorber hasta 63.3 mg/g de arsénico en agua (Iconaru, y otros, 2016). Sin embargo, los métodos utilizados hasta el momento han requerido coprecipitaciones con compuestos como el cloruro férrico y ferroso, con adiciones controladas de NaOH y atmósfera inerte (de Ar). Sin embargo, no resulta práctico en una producción a mayor escala.

- ***Síntesis***

Para obtener los óxidos de hierro existen varios métodos, en particular: coprecipitación, descomposición térmica, micro emulsión, métodos hidrotérmicos y con microondas (Aivazoglou, Metaxa, & Hristoforou, 2018). A continuación, se presentan dos de ellos que se van a comparar en el presente proyecto.

- ***Método tradicional (hidrotérmico)***

En este método se trabaja con calentamiento tradicional en horno eléctrico. De esta manera, la ruta de preparación es simple. Se prepara la mezcla reaccionante, la cual suele tener un compuesto de hierro soluble en agua y un agente básico precipitador. En ocasiones, se tiene un agente oxidante que ayuda a regular la forma y estructura de la partícula. Luego, esta mezcla se lleva a un horno a una temperatura entre 100-170 °C y se mantiene por tiempos de 14-24 horas. Una vez terminado el tiempo, se centrifuga, se lava y se seca a temperaturas entre 60 – 90 °C (He, Xu, Zhen, & Shao, 2007).

Para este caso, se utiliza nitrato de hierro y nitrato de potasio como agente oxidante. Se utiliza monopersulfato de potasio para generar pequeñas burbujas y controlar la formación de los núcleos de las partículas a generar. El agente básico precipitador se varió entre NaOH y KOH, para verificar si existe alguna diferencia entre dichos agentes.

- ***Microondas***

El estudio de las microondas como método de síntesis permite una reducción en el tiempo de preparación y, por ende, en el costo y gasto de energía (Mihir & Barve, 2015). También, permite un calentamiento homogéneo y asegura una distribución uniforme del calor en la solución reaccionante. Lo anterior, permite uniformidad en el tamaño de partícula y mayor control en las propiedades fisicoquímicas del material. El procedimiento que se sigue es similar al hidrotérmico, haciendo la preparación de la mezcla reaccionante y se lleva al horno microondas a 100-120 °C (Fernández, Muñoz, & Herranz, 2019).

Algunos autores mencionan que el método asistido por microondas trabaja con base en la alineación de los dipolos del material o medio reaccionante en un campo externo que es causada por la excitación producida por las ondas electromagnéticas de microondas (Dahiya, Tomer, & Duhan, 2018). Esa alineación puede causar un calentamiento interno

que deriva en una reducción del tiempo de reacción y suministra la energía suficiente para que se lleve a cabo la misma.

Por otra parte, se menciona que la interacción de ondas electromagnéticas con las moléculas de solventes polares o iones en solución es lo que resulta en una alta velocidad de calentamiento homogéneo en todo el material o medio reaccionante. Además, se obtienen cristales más pequeños debido a la rápida formación de núcleos gracias al rápido calentamiento local (Morsali & Hashemi, 2020). Las distribuciones de tamaño de partículas en este método suelen ser más estrechas que las que se tienen por otros métodos debido a que un tiempo de reacción más corto tiende a formar mayor cantidad de partículas del mismo tamaño (Fernández, Muñoz, & Herranz, 2019).

Teniendo en cuenta lo anterior, solventes con alta constante dieléctrica que puedan adsorber la radiación de microondas han llamado la atención para ser utilizados en las reacciones asistidas en microondas. En particular, el agua destaca entre este tipo de solventes pues no es inflamable y tiene un bajo costo. Su alta polaridad permite una alta absorción de la energía suministrada por microondas y una reducción significativa de tiempo de reacción (Chaidhuri, Ghosh, & Chattopadhyay, 2021).

Para este método, es preciso definir varias etapas de calentamiento, con el objetivo de controlar de mejor forma la potencia y la temperatura necesarias para la reacción. La potencia puede ser determinante en el tamaño final de la partícula. Si se aumenta el tiempo de irradiación con microondas y la potencia se pueden obtener cristales más grandes de 20-25 µm (Morsali & Hashemi, 2020). También se pueden obtener mayores rendimientos y controlar la generación de productos secundarios (Oliva González, y otros, 2021).

Los usos de este método están siendo estudiados y son múltiples. Se ha llamado cerde y efectivo, por permitir el uso de agua en reacciones que normalmente no ocurren en dicho solvente, reducir las emisiones de solventes contaminantes y reducir en gran medida el uso de energía. Además, se han podido preparar diferentes configuraciones para la síntesis de material sólido. Entre ellas se tienen tabletas, aglomerados, camas de gel, nanosistemas, microesferas, recubrimientos de película y dispersiones sólidas. (Gupta, Jamwal, Rana, & Katoch, 2018)

1.1.4. Caracterización

Para analizar los resultados, fue necesario hacer la respectiva caracterización tanto de los sólidos como de las soluciones en las cuales se hizo a adsorción. Los sólidos fueron caracterizados por la técnica de micrografía SEM, para identificar la estructura presente en los materiales. Este tipo de micrografía produce imágenes escaneando la muestra con un haz de electrones, lo que le permite detectar la posición y la intensidad de la señal para generar una imagen. La resolución de la imagen puede llegar hasta 1 nm dependiendo del equipo utilizado (Stokes, 2008).

Para las soluciones se emplearon las técnicas de espectrofotometría de absorción atómica y de UV-Vis. Estas se basan en la medición de la absorbancia de un haz de luz a una longitud de onda determinada.

En el caso de la absorción atómica se utiliza un nebulizador y un quemador para dispersar la muestra y mantener a una temperatura lo suficientemente alta para mantener los átomos en su estado fundamental. Estos átomos quedan expuestos a una energía de determinada longitud de onda emitidas por lampara que brillan a través de la llama según la muestra escogida. La cantidad de luz absorbida determina la cantidad del compuesto de interés en la muestra (ThermoFisher Scientific, 2013).

Por otro lado, la espectrofotometría de UV-Vis relaciona el color de la muestra con su concentración. La muestra se compara la absorbancia respecto a un blanco y se determina su concentración con el uso de curvas de calibración. El equipo mide la intensidad de la absorción de la energía de una onda con longitud determinada al ser emitida hacia la muestra de interés.

1.2. Materiales y métodos

1.2.1. Materiales y equipos

- ***Reactivos***

Los reactivos utilizados para la síntesis de óxidos de hierro fueron: Hidróxido de sodio (NaOH), nitrato de hierro nonahidratado ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), Oxono (monopersulfato de potasio, HKO_5S), nitrato de potasio (KNO_3) y agua desionizada. Todos los reactivos fueron de grado analítico y no se les hizo ningún tratamiento térmico.

- ***Reactores***

Para la síntesis tradicional se usaron reactores de teflón con una coraza metálica de acero inoxidable que cierra a presión fueron ingresados en un horno eléctrico durante el tiempo especificado en el método. Dichos reactores se muestran en la Figura 1-4.

Figura 1-4. Reactores de alta presión.

- ***Microondas***

El equipo de microondas utilizado fue el MARS 6 de la marca CEM. En este equipo se configuraron los diferentes métodos utilizados para la síntesis de los óxidos de hierro.

Figura 1-5. Microondas MARS 6

- ***Espectrofotómetro de UV-Visible:***

El espectrofotómetro utilizado es de la referencia SHIMADZU UV-3600 Plus

Figura 1-6. Espectrofotómetro SHIMADZU UV-3600 Plus

Este equipo requiere una muestra blanco y mide longitudes de onda desde el infrarrojo cercano hasta el espectro visible. Se utilizó para medir las concentraciones de asfaltenos y fenol.

- ***Espectrofotómetro de Absorción Atómica***

El espectrofotómetro utilizado es el Modelo iCE 3300 Thermo Scientific.

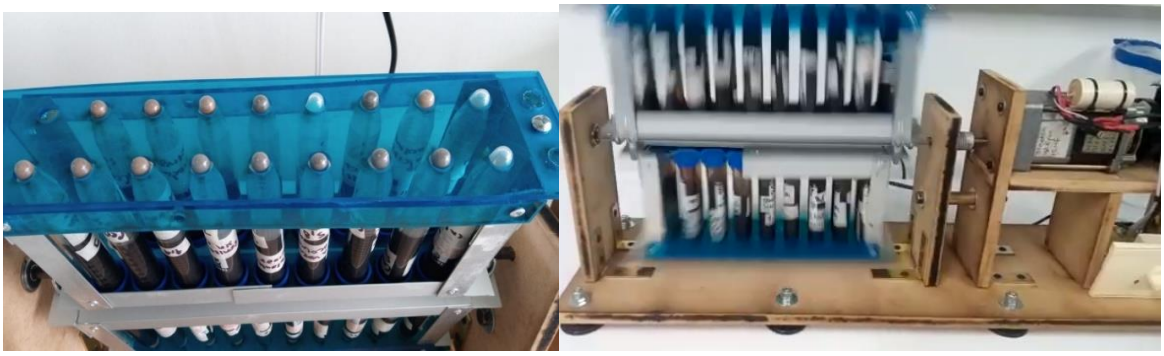
Figura 1-7. Espectrofotómetro Modelo iCE 3300 Thermo Scientific

Este equipo utiliza el software SOLAAR para la medición y el análisis de las muestras. Se midió la concentración de arsénico en equilibrio con resolución en ppm.

- ***Equipo de adsorción***

Para la adsorción se diseñó y construyó un equipo de adsorción que permitiera el contacto directo entre el adsorbato y adsorbente. El equipo tiene capacidad para mezclar 28 muestras sobre el eje de un motor, garantizando así el máximo contacto. Cuando se tenía muestras sensibles a la luz, el equipo se cubría y se manejaban recipientes de mezclado opacos.

Figura 1-8. Equipo de Adsorción

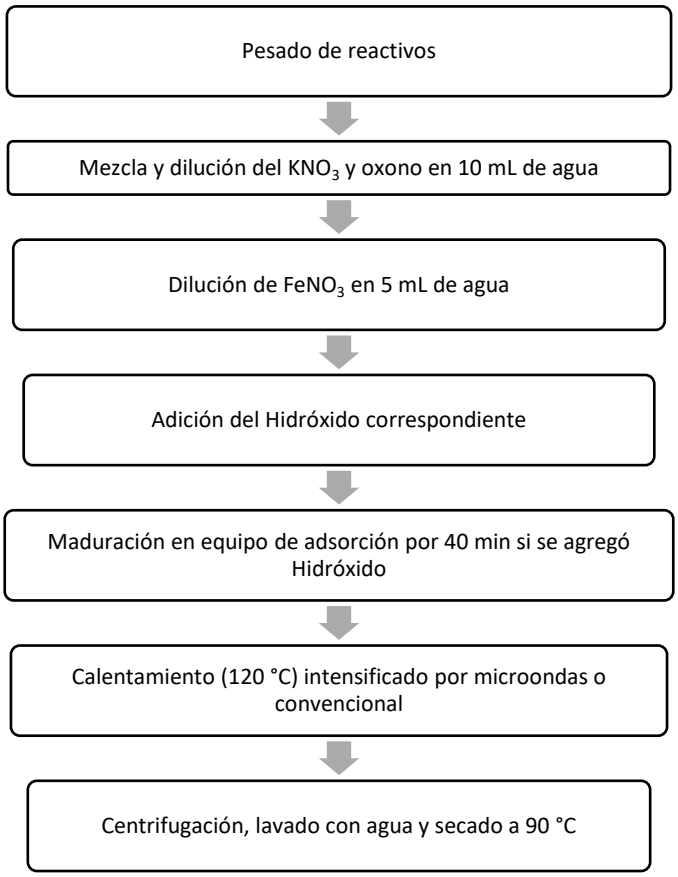


1.2.2. Métodos

- ***Síntesis Tradicional y con Microondas***

Para la síntesis tradicional se utilizaron entre 808-1016 mg de nitrato de hierro nonahidratado, 200 mg de nitrato de potasio y un 3 g de oxono. Para una mejor precipitación se agregaron 0, 5, 7 o 10 mL de NaOH o KOH. se siguió el siguiente procedimiento:

Figura 1-9: Procedimiento general de síntesis de óxidos de hierro



El tiempo de reacción se caracterizó por ser 16, 24 o 48 h en la síntesis tradicional y 1 o 2 horas en el horno microondas. La Tabla 1-2**:** Condiciones utilizadas de las partículas de hierro. muestra las condiciones de reacción usadas para sintetizar los óxidos de hierro.

Para la síntesis con microondas es importante resaltar que se realizó en un método de 5 pasos para el calentamiento, para mejorar el control que se tiene sobre la temperatura. Primero, se llevaron los reactores hasta 50 °C en 10 min. Luego, se calentaron hasta 70 °C en otros 10 min. Luego se llevaron a 100 °C en 5 min y finalmente, se alcanzó la temperatura de 120 °C en 10 min y se mantuvo hasta que se completó el tiempo correspondiente. La potencia se ajustó en cada etapa, empezando en 60 y llegando a un máximo de 300 W para el mantenimiento de la temperatura por el tiempo requerido.

Tabla 1-2: Condiciones utilizadas de las partículas de hierro.

	Masa de reactivos (g)				**NaOH (3,5 M) (mL)**	**KOH (3,5 M) (mL)**	**t (h)**	**T (°C)**
Material	**$Fe(NO_3)_3*9H_2O$**	**KNO_3**	**Oxono**	**Agua**				
FE10mL1h	1,016	0,2	3	15	10	0	1	120
FE7mLKOH	1,016	0,2	3	15	0	7	1	120
FE7mL1h	1,016	0,2	3	15	7	0	1	120
FE7mL2h	1,016	0,2	3	15	7	0	2	120
FE5mL1h	1,016	0,2	3	15	5	0	1	120
Fe5mLKOH	1,016	0,2	3	15	5	5	1	120
FE7mL24h	1,016	0,2	3	15	7	0	24	120
FE7mL48h	1,016	0,2	3	15	7	0	48	120
FE7mL16hmad	1,016	0,2	3	15	7	0	16	120

- ***Adsorción***

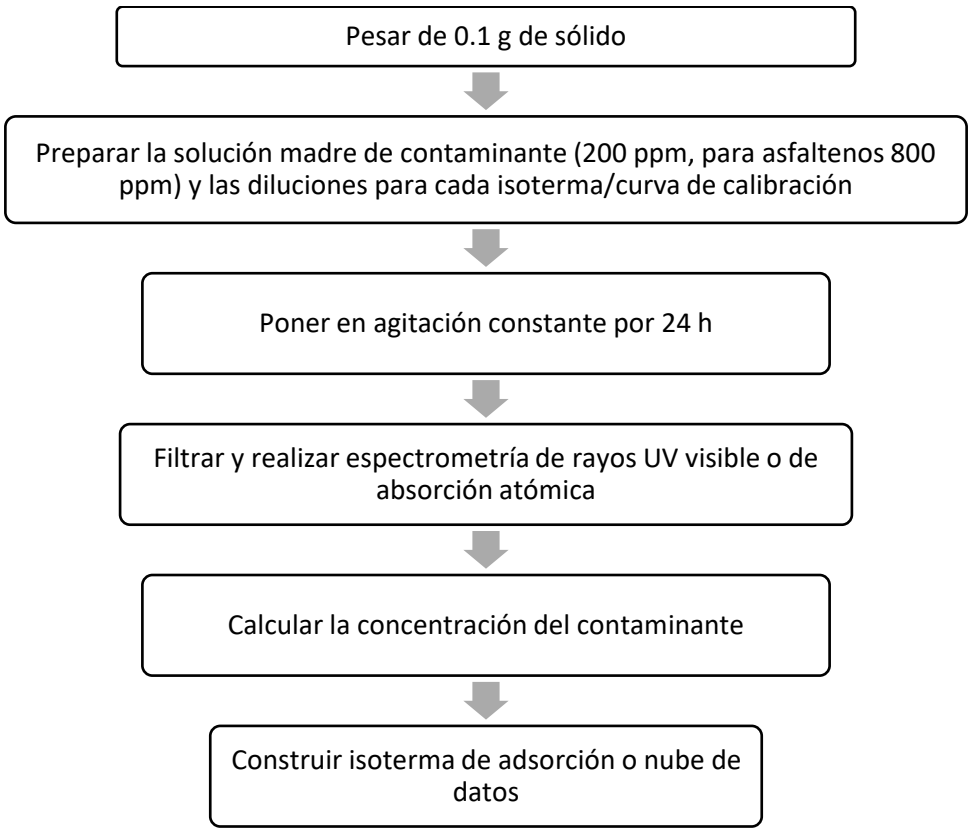
Para la adsorción, se siguió el proceso de la Figura 1-10.

Las concentraciones de la solución madre se escogieron de acuerdo con la saturación del material. Para el arsénico la solución madre fue de 400 ppm y para el fenol se manejaron soluciones madre de 200 ppm.

Es importante aclarar que la solución madre para los asfaltenos tuvo como solvente tolueno, ya que los asfaltenos no son solubles en agua, pero si pueden estabilizar emulsiones petróleo agua.

Por otra parte, con el fin de garantizar que los asfaltenos que fueran adsorbidos no se mezclaran con aquellos que estaban aglomerados y precipitan por la fuerza centrífuga, se prepararon soluciones madre de asfaltenos de 800 ppm y se realizaban las curvas de calibración. Luego, se centrifugaba la solución para eliminar los asfaltenos aglomerados y se recuperaba el sobrenadante. A esta nueva solución madre se le medía la concentración con la curva de calibración ya realizada y se obtenía concentraciones de asfaltenos en tolueno de alrededor de 440 ppm. Esta solución se empleaba para realizar el llenado de los recipientes con el sólido requerido.

Figura 1-10: Procedimiento general de adsorción



El fenol también tuvo una consideración especial. Y es que, al ser un ácido débil, el pH de la solución podía influir en las interacciones de la superficie de la partícula y el fenol, ya que podía ganar o perder un protón. Por tal razón, fue necesario realizar dos soluciones madre a las cuales se les ajustó el pH a 7 (solución A) y a 9 (solución B) con gotas de solución de NaOH 3.5 M.

Una vez preparada la solución madre, se llenaron recipientes con 10 o 20 mL de dicha solución sobre 0.1 g del sólido a estudiar. Los sólidos con mayor adsorción se les hizo la isoterma de adsorción. Para la isoterma, fue necesario diluir la solución madre en seis o siete soluciones más diluidas que se ponían en contacto con la misma cantidad de sólido.

Pasado el tiempo, se filtraban las soluciones y pasaban a la medición por espectrofotometría, donde se realizaron los ensayos por triplicado. Con los datos de la absorbancia y la curva de calibración se hicieron los cálculos de la concentración en el equilibrio y la cantidad total de contaminante removido. Con esa información se procedió a ajustar las isotermas.

- ***Caracterización***

Los óxidos de hierro obtenidos fueron caracterizados por medio de microscopía de barrido SEM. Para ello la muestra fue preparada en húmedo dispersando la muestra sobre un adhesivo conductor, luego recubriéndola con oro, y llevada al equipo para hacer la medición. En el barrido inicial obtenido se identificaban las zonas en las cuales se podían observar las estructuras y se empezaba a agrandar la imagen hasta los límites de la resolución del equipo. Por otra parte, se utilizó la medición del área BET con adsorción de N_2, para el cual se realizaron isotermas de adsorción de nitrógeno, las cuales se encuentran en el Isotermas de adsorción de nitrógeno para área BET. Además, se midió la distribución de tamaño de poro que se puede observar en Anexo D. La adsorción de nitrógeno se realizó a 77 K por un método de multipunto. El material fue desgasficado a 150 °C por 5 horas en helio antes de la medición. El área superficial fue calculada usando el método Branauer-Emmett-Teller (BET) y los tamaños de poro con el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) con los datos de la isoterma de desorción.

1.3. Resultados y discusión

- ***Caracterización***

Los resultados de caracterización de los óxidos de hierro de síntesis tradicional se muestran en la Figura 1-11.

En las micrografías, se alcanza a apreciar algunas nanoestructuras, sin embargo, la resolución del equipo no permite determinar de manera correcta y asertiva el tipo de óxido de hierro que se presenta. Por otro lado, si se pueden observar los aglomerados típicos de los óxidos de hierro, así como el efecto que tiene el tiempo en la evolución de las nanopartículas.

Se puede identificar que a medida que se aumenta el tiempo de reacción, las estructuras que conforman los aglomerados parecen ser más pequeñas. Esto se debe a que las partículas reciben más energía y tiempo para acomodarse en posiciones más organizadas. No obstante, la reducción es mínima y no parece justificar el gasto de energía.

Para los casos de la síntesis por microondas se obtuvieron las imágenes de la Figura 1-12. Al igual que el caso anterior, la resolución no es la mejor, pero permite observar ciertas características. Resalta las distintas capas de óxidos aglomerados que aparecen en los sólidos con 5 mL de NaOH y que se van perdiendo a medida que se aumenta la cantidad de NaOH presente. El NaOH ayuda en la precipitación del sólido cuando reacciona, por lo que, a mayor cantidad de este compuesto, más rápido precipita y no se alcanzan a formar las nanoestructuras que se buscan.

En cuanto al tiempo en el microondas, no parece haber diferencias significativas entre 1 hora y dos horas, lo cual indica que no es necesario ese gasto de energía o de tiempo. Lo que sí se identifica es la diferencia entre usar NaOH o KOH, ya que las estructuras que se forman son diferentes, El KOH al ser menos agresivo, les da tiempo a los átomos para organizarse y mostrar una estructura más cristalina que la del sólido realizado con NaOH.

Además, se puede observar que el método tradicional tiene estructuras mucho más amorfas que las de los sólidos realizados con microondas. Si se tiene en cuenta el tiempo y la energía necesarias para hacer el método tradicional, es claro que el método asistido con microondas es más rentable, rápido y con mejores resultados.

Figura 1-11: Microscopías SEM de síntesis tradicional de (a) FE7mL16hmad, (b) FE7mL24h, (c) FE7mL48h

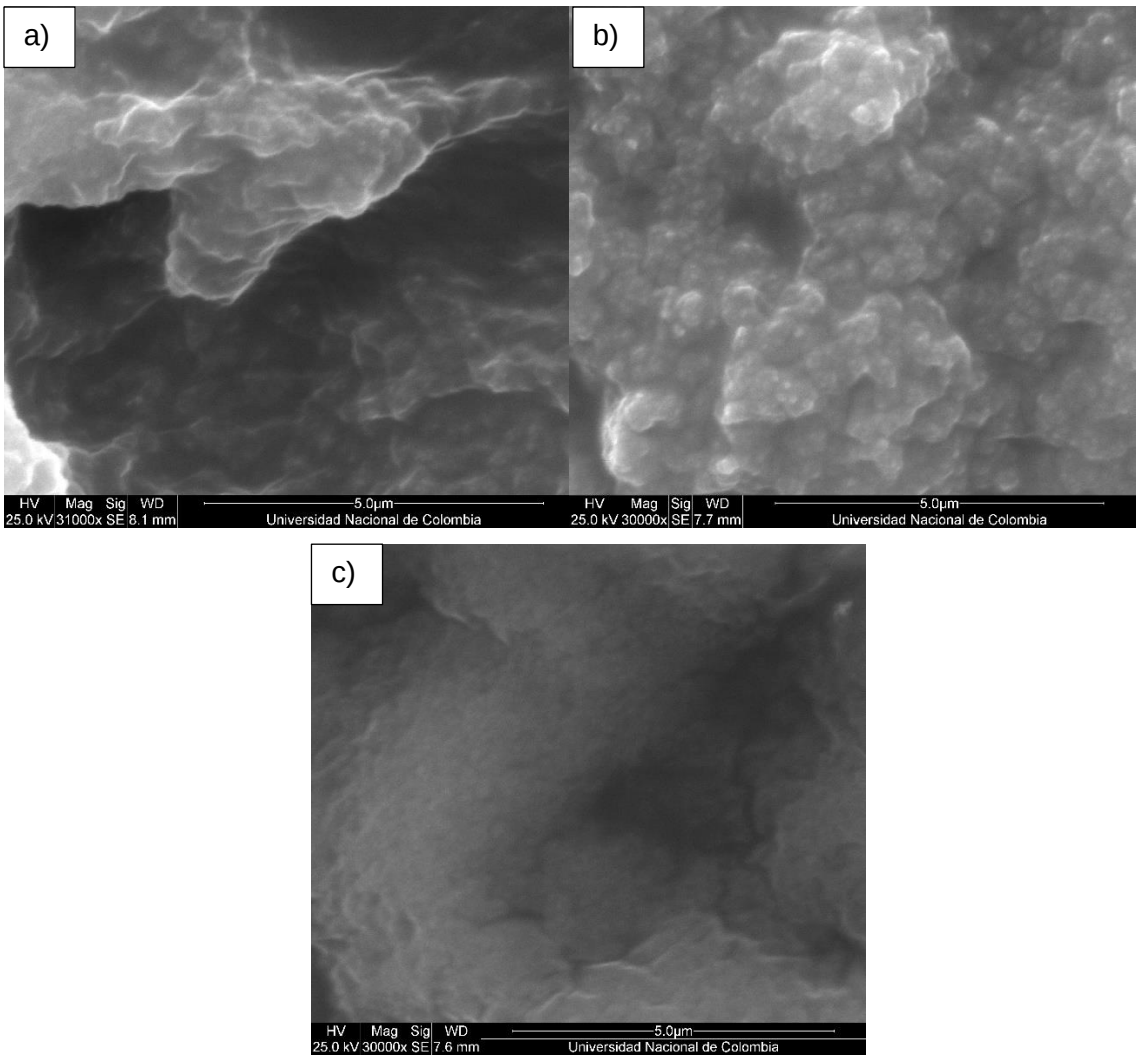
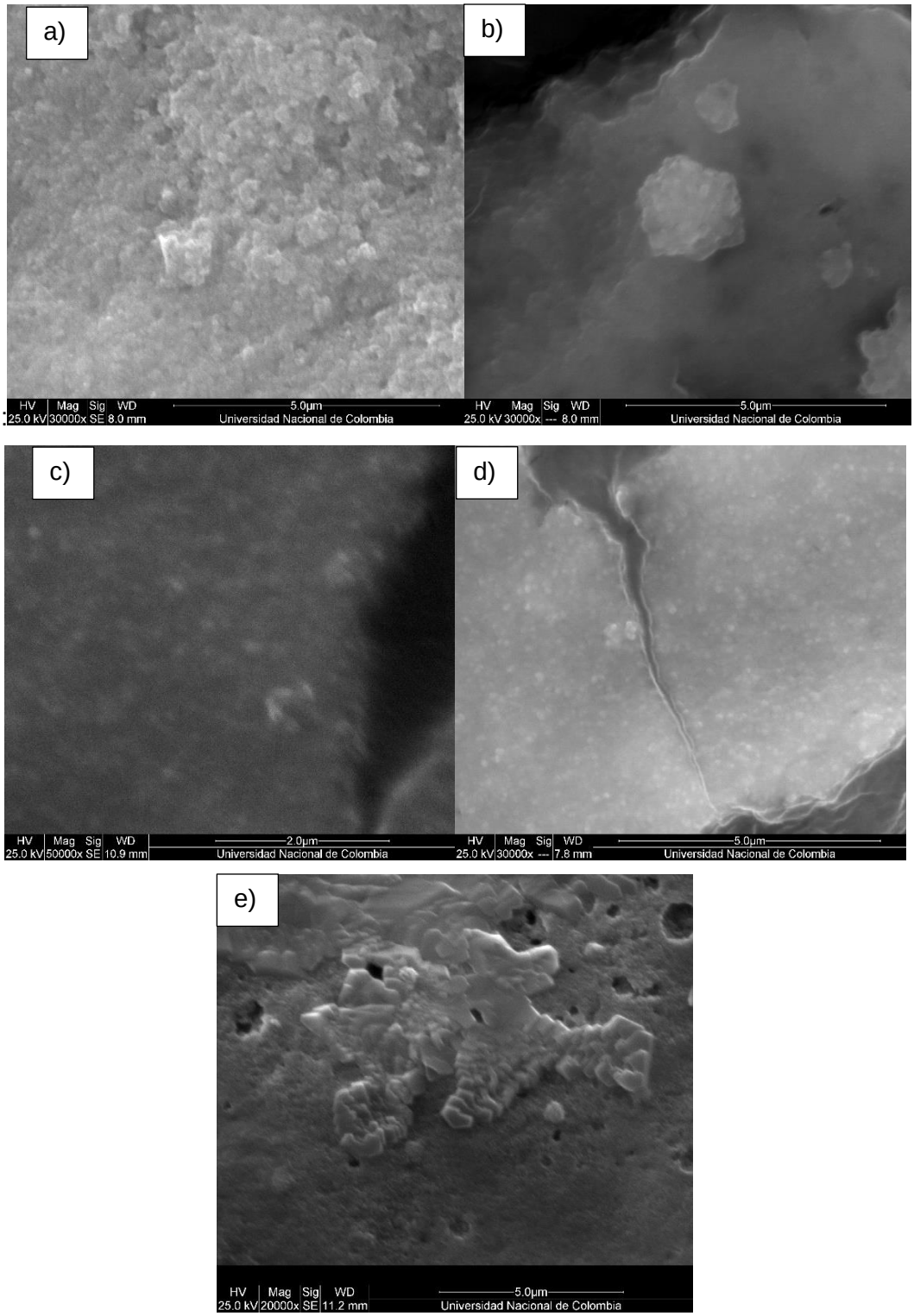


Figura 1-12: Microscopias SEM de síntesis por microondas de (a) FE10mL1h, (b) FE7mLKOH, (c) FE7mL1h, (d) FE7mL2h, (e) FE5mL1h



Antes de hacer las isotermas de adsorción, se hizo un barrido con el arsénico, el fenol y los asfaltenos. La cantidad total de arsénico que se adsorbió en cada sólido estudiado se muestra en la Figura 1-13. Como se puede determinar de la gráfica, son los materiales más estructurados los que logran una mayor adsorción de arsénico. Los sitios activos disponibles para la adsorción y la organización en la superficie facilitan la adsorción del arsénico. En cuanto a la composición química, se confirma la afinidad que tienen los óxidos de hierro con las formas iónicas del arsénico, pues los aniones de arsénico se sienten atraídos por las zonas positivas de la superficie.

Tabla 1-3. Área BET

Material	**BET m^2/g**
Fe5mL1h	26.747
Fe7mLKOH	107.933
Fe7mL48h	34.178
Fe7mL1h	9.607

Por otra parte, la Antes de hacer las isotermas de adsorción, se hizo un barrido con el arsénico, el fenol y los asfaltenos. La cantidad total de arsénico que se adsorbió en cada sólido estudiado se muestra en la Figura 1-13. Como se puede determinar de la gráfica, son los materiales más estructurados los que logran una mayor adsorción de arsénico. Los sitios activos disponibles para la adsorción y la organización en la superficie facilitan la adsorción del arsénico. En cuanto a la composición química, se confirma la afinidad que tienen los óxidos de hierro con las formas iónicas del arsénico, pues los aniones de arsénico se sienten atraídos por las zonas positivas de la superficie.

Tabla 1-3 muestra que el material obtenido con mayor área superficial fue el activado con 7 mL de KOH por 1 hora en microondas. Las demás partículas obtenidas presentan un área mucho menor comparada con la ya mencionada mostrando que el método de microondas genera áreas superficiales mayores, solamente comparables con el calentamiento hidrotérmico por 48 horas.

Entre lo reportado en estudios anteriores, el área BET varía con el método de síntesis de los óxidos de hierro entre 75.77 m^2/g para magnetita sintetizada por coprecipitación (Kashif

Shahid, Kim, & Choi, 2019) a 421.1 m^2/g para óxido férrico sintetizado por el método de intercambio de solventes (Yoo, y otros, 2018). Los resultados obtenidos para las partículas sintetizadas solo está dentro del rango la sintetizada con hidróxido de potasio.

Las isotermas de adsorción de nitrógeno para el cálculo del área BET para los materiales Fe7mL1h y Fe7mL24h (ver Isotermas de adsorción de nitrógeno para área BET) se presentan como isotermas tipo IV según la recomendación de la IUPAC (Rouquerol, Rouquerol, Maurin, & Sing, 2013), en los materiales Fe5mL1h, Fe7mL1h y Fe7mL24h. Esta isoterma es característica de solidos mesoporosos que realizan fisisorción, en la cual, primero hay una adsorción mono capa hasta que se saturan los sitios activos y luego se tiene la adsorción multicapa. Solo la isoterma de Fe7mL48h presenta una isoterma tipo III, también relacionada con la fisisorción en multicapa. Sin embargo, en este caso, las capas se relacionan más fuerte entre sí que con la superficie del adsorbente. Lo anterior, indica una adsorción irregular con varios sitios activos en montículos dejando algunas zonas libres de adsorción. Es característica de sólidos macroporosos. La isoterma del Fe7mLKOH muestra el comportamiento de una isoterma tipo I, es decir que tiene una cantidad máxima de partículas adsorbidas sobre una monocapa.

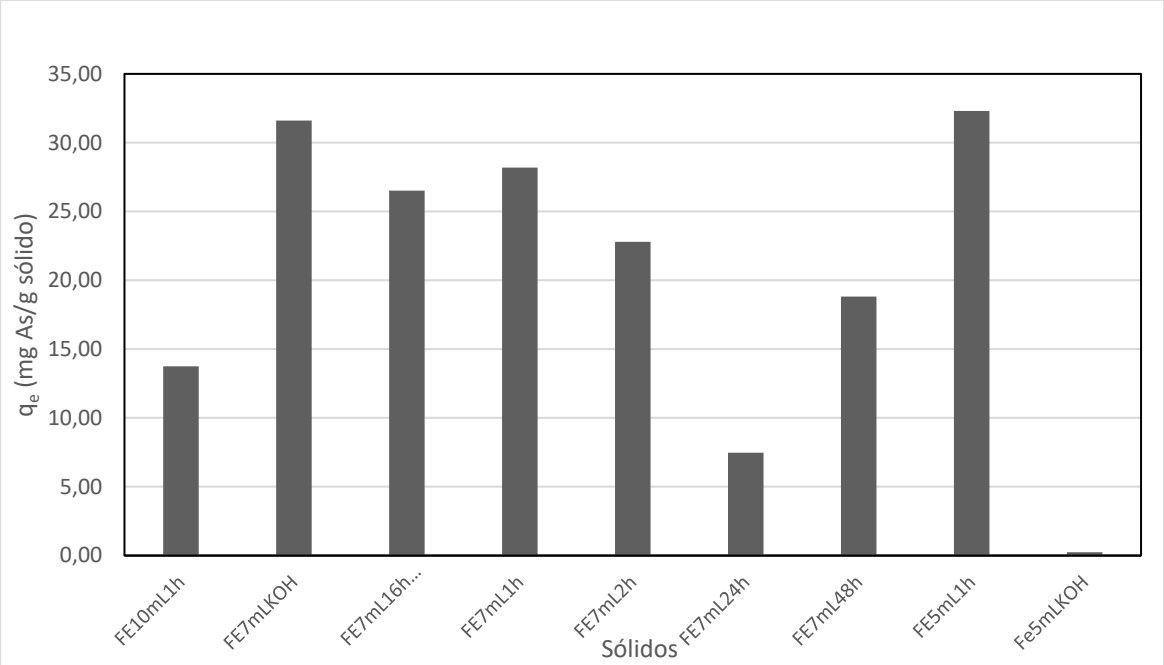
En cuanto a la histéresis, la mayoría de los materiales (a excepción del Fe7mL48h) presentan histéresis tipo 4, relacionadas con el llenado de poros estrechos en forma de placa. Este tipo de solidos puede tener una retención intensa dado que las cavidades porosas no son rígidas (Rouquerol, Rouquerol, Maurin, & Sing, 2013). Por su parte, el Fe7mL48h muestra una isoterma tipo 3 relacionada con agregados sólidos sin limite superior para la adsorción de multicapas. Señala la presencia de poros tipo placa con macroporos que no están completamente llenos.

Por otra parte, el 3.2.Anexo D. presenta la distribución de tamaño de poro presentadas por los sólidos sintetizados. Los sólidos resultaron ser mesoporosos, pues el pico de distribución de tamaño de poro entre 2-50 nm (Rouquerol, y otros, 1994). Una vez más, el material sintetizado con 7 mL de NaOH por método tradicional por 48 h es diferente y muestra una distribución de tamaño de poro bastante heterogénea con diámetros de poro

desde 2 nm a 100 nm, lo cual lo hace un material macroporoso, coincidiendo con lo obtenido con la isoterma de nitrógeno.

- ***Nube de adsorción***

Figura 1-13: Cantidad adsorbida de arsénico para cada sólido estudiado.



Los valores son similares a los que han obtenido otros adsorbentes en la literatura, en donde se pueden encontrar valores en condiciones óptimas desde de 40 µg As/g de sólido (Rahdar, Mahmoud, Khaksefidi, & Ahmadi, 2019) hasta 66.53 mg As/g (Iconaru, y otros, 2016).

Para el caso de los asfaltenos, el resultado no fue significativo. La mayor adsorción fue de 25 mg asfaltenos/g de FE7ml2h. Sin embargo, es un valor pequeño comparado con otros sólidos estudiados en este trabajo y con zeolitas que llegan a alcanzar 400 mg de asfalteno/g. Esto demuestra que la superficie de los óxidos de hierro no es afín a compuestos orgánicos con múltiples anillos aromáticos. Una distribución de tamaño de poro pequeña tampoco favorece la adsorción de compuestos aromáticos complejos. En el caso del Fe7mL48h, a pesar de que tiene macroporos, la superficie básica rechaza los compuestos aromáticos en los asfaltenos.

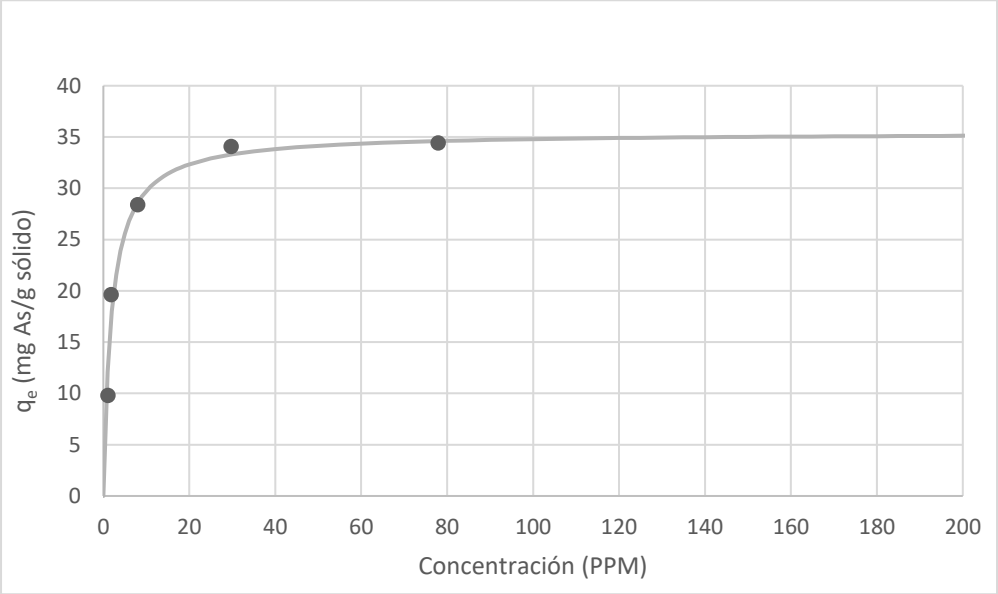
Para el fenol, los óxidos de hierro no mostraron algún tipo de adsorción, ni para pH básico ni para pH neutro. Una de las causas es que el fenol al ser un ácido débil retiene mejor su protón y se siente repelido por las zonas positivas de la superficie que si atraen al arsénico en su forma aniónica. Por lo tanto, los óxidos de hierro sintetizados bajo estas condiciones no tienen afinidad con compuestos orgánicos aromáticos.

- ***Isotermas de Adsorción***

Las isotermas de adsorción de los materiales con mayor adsorción para el arsénico fueron obtenidas y se ajustaron mucho mejor con la ecuación de Langmuir. Para obtener los datos se prepararon 6 diluciones de la solución madre de 400 ppm con ayuda de una micropipeta y balones aforados de 10 mL. Estas son: 300, 250, 200, 150,100 ppm. Cada frasco para agitar se llenó con 20 mL de la solución

La **Figura 1-14** muestra el ajuste de la isoterma de Langmuir a los datos experimentales. Como se puede observar, es un buen ajuste, lo que indica que la adsorción de As sobre el óxido de hierro es de una sola capa y que las partículas de arsénico que ya están adsorbidas no interfieren en la adsorción de otras en sitios activos vecinos. En este caso, el q_{max} fue de 35.46 mg As/g y la constante de adsorción fue de 0.51, lo que indica que además es sencillo de desorber, sin embargo, esto último no se probó experimentalmente.

Figura 1-14: Datos experimentales y ajuste Langmuir para la adsorción de As en FE5mL1h



Para el FE7mL1h, la adsorción también se ajusta a una isoterma de Langmuir (como muestra la Figura 1-15). Sin embargo, su máxima adsorción es de 32.5 mg As/g y su constante es de 1.62. La máxima adsorción es menor debido a la disminución de la cantidad de estructuras cristalinas, una menor área superficial específica y la constante indica que el contaminante es ligeramente más difícil de desorber.

Para la última isoterma presentada, el comportamiento de la curva cuando se utiliza el KOH (Figura 1-16) muestra también el ajuste Langmuir. En este caso, la máxima adsorción se da en 30.21 As/g y su constante es de 0.95. Lo anterior, refiere a que es el que menor cantidad retira de las tres isotermas a pesar de tener mayor área superficial, pero no es tan complicada la desorción como en el caso de 7 mL de NAOH adicionado.

Si bien no se forman las mismas superficies cuando se cambia de hidróxido, es claro que aquellas que se forman con KOH tienen menor afinidad con el arsénico. Dicha condición puede deberse a que la precipitación más lenta favorezca la aglomeración en la superficie que reduzca los sitios activos. Se puede concluir que el aumento de área superficial no está relacionado necesariamente con un aumento de la adsorción de arsénico, si no se generan más sitios activos al momento de la reacción y precipitación con el agente básico.

Figura 1-15: Datos experimentales y ajuste Langmuir para la adsorción de As en FE7mL1h

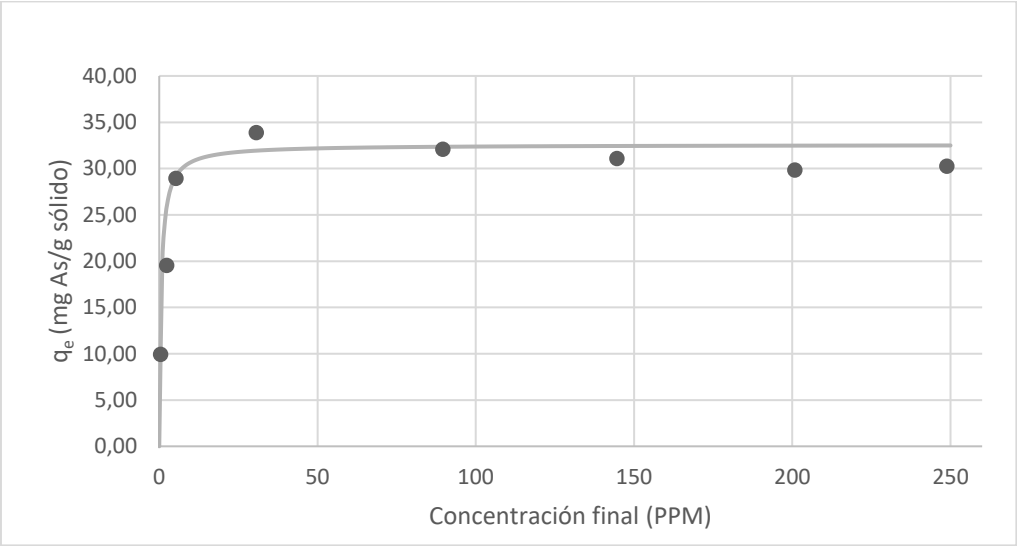
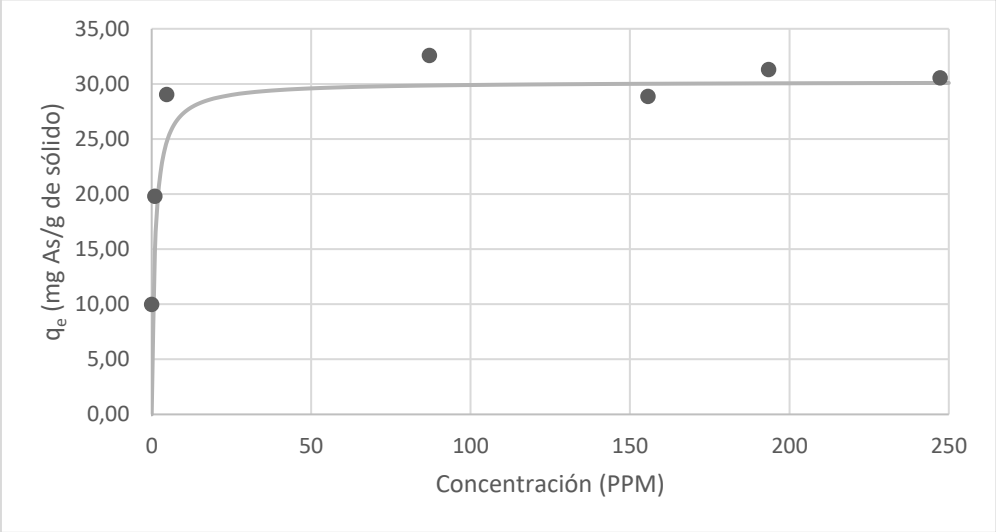


Figura 1-16: Datos experimentales y ajuste Langmuir para la adsorción de As en FE7mLKOH

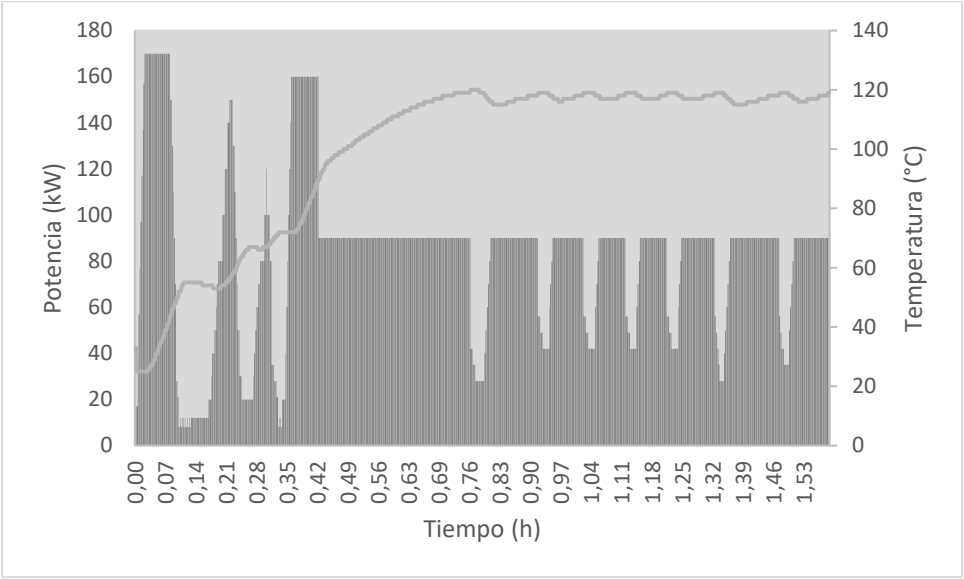


Finalmente, se puede hacer una estimación de los costos de operación al momento de realizar la síntesis, tanto por método hidrotérmico como para el método asistido por microondas. Como los reactivos son los mismos, el análisis se realiza sobre la energía gastada por los hornos de cada método y el precio promedio de kilovatio hora (kWh) como 690.54 COP/kWh (Enel Codensa, 2022).

En el caso del horno convencional, se gasta 3.24 kW por hora de uso, es decir que, para el caso de activación por 14 horas, gasta 45.36 kWh. Por lo tanto, el precio de la energía gastada en este método es de COP 31.323.

Por su parte, la potencia gastada por el horno microondas se varía con el tiempo con el fin de controlar de mejor manera la temperatura de los reactores. La Figura 1-17 se muestra una gráfica de la evolución de la potencia durante la reacción de una hora (con media hora de calentamiento). De esta manera, es posible calcular la potencia total gastada con la integral bajo la curva. El total de energía gastada fue de 0.130 kWh. Por lo anterior, se tiene que el costo de la energía de este método es de COP 90.25.

Figura 1-17. Potencia y temperatura en el tiempo de reacción en el microondas.



Como se puede observar, el método de microondas presenta menor costo puesto que las múltiples interacciones de las microondas con los reactivos y los resultados en términos de adsorción son similares e incluso mejores que los presentados por el calentamiento convencional. El calentamiento convencional no es muy efectivo ya que se debe calentar primero todo el reactor y luego calentar internamente los reactivos con el calor transferido desde la pared. Ese proceso no es homogéneo y la velocidad de la reacción tampoco lo es. Por lo anterior, requiere más tiempo y, por ende, mayor energía y gasto.

1.4. Conclusiones y recomendaciones

De acuerdo con lo desarrollado en el capítulo, la síntesis de materiales provee de adsorbentes de bajo costo y altamente eficientes en la remoción de contaminantes de agua. El procedimiento utilizado en la síntesis determina no solo el costo y el tiempo de reacción, sino que también genera cambios en la estructura de la superficie donde ocurre la adsorción.

El método de síntesis por microondas demostró ser el más estructurado y el produjo los sólidos con mayor adsorción de Arsénico comparado con los sólidos obtenidos por el método tradicional. El procedimiento que adsorbió la mayor cantidad fue la síntesis con microondas de óxidos de hierro con 5 mL de NaOH, con una adsorción máxima de 35.46 mg de As/g de sólido.

Por otra parte, todas las adsorciones se ajustaron a un modelo Langmuir, lo que indica que fueron monocapa reversibles. La adsorción con mayor irreversibilidad fue la que se hizo con solidos sintetizados con 7 mL de NaOH.

Sustancias orgánicas aromáticas como el fenol y los asfaltenos no tienen mucha afinidad por los sitios activos de los óxidos de hierro y no se adsorben significativamente. Esto es debido a las cargas que pueden quedar sobre la superficie y a que el material es mesoporoso, sin poros con tamaño lo suficientemente distribuidos para poder adsorber moléculas grandes.

Finalmente, se recomienda ampliar los estudios de caracterización con otras técnicas que permitan mayor resolución y claridad sobre la composición de los materiales sintetizados. Además, es importante realizar estudios de desorción y de reciclado de estos materiales para aumentar su vida útil y su impacto ambiental.

Capítulo 2 Adsorbentes a partir de Cenizas Volantes

2.1. Revisión bibliográfica

2.1.1. Cenizas Volantes

- ***Composición***

Las cenizas volantes son un subproducto de la combustión del carbón, compuestas principalmente por dióxido de silicio (SiO_2), alúmina ($Al2O_3$) y, en algunas ocasiones, presenta contenido de óxido de calcio (CaO), trazas de óxido férrico (Fe_2O_3) y otros óxidos (Mejía, Rodríguez, & Mejía de Gutiérrez, 2014). Dado su contenido de materiales puzolánicos (es decir, aquellos materiales que reaccionan con el hidróxido de calcio para formar compuestos similares a los que se generan durante la hidratación del Clinker de cemento) se investiga soluciones enfocadas en la fabricación de cemento.

En caso de alto contenido de óxido de hierro, se pueden extraer dichos compuestos para su uso en las industrias siderúrgicas. Además, puede contener elementos trazas como arsénico, selenio e inclusive plomo según sea el carbón utilizado. También, pues contener carbono que no se quemó durante la combustión y que puede resultar útil en la fabricación de ladrillos, dado que proporciona valor energético en el proceso de sinterización. En general, se puede afirmar que la composición química de las cenizas volantes depende fundamentalmente de la naturaleza del carbón, el modo de combustión y la mina de donde proviene (Bautista Ruiz, Díaz Lagos, & Martínez Ovalle, 2017).

La norma de la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM, por sus siglas en inglés) C618 (2019), al igual que su equivalente para Colombia, la norma técnica colombiana (NTC) 3493, hace una clasificación de las cenizas volantes según su

composición mostrada en la Tabla 2-1. (Bautista Ruiz, Díaz Lagos, & Martínez Ovalle, 2017)

Tabla 2-1: Clasificación y composición química de las cenizas volantes (ASTM, 2019)

	CLASE	
	F	C
SiO_2+Al_2O_3+Fe_2O_3, % min	50.0%	50.0%
CaO, %	18.0 máx.	>18.0
SO_3, % máx.	5.0	5.0
Contenido de humedad, % máx.	3.0	3.0
Pérdida en ignición, % máx.	6.0	6.0

- ***Forma y tamaño***

Las cenizas volantes son materiales heterogéneos puesto que sus partículas tienen diferentes tamaños y formas, tanto regulares como irregulares. Las partículas irregulares consisten principalmente de cuarzo, aglomerados y compuestos orgánicos sin quemar. Por su parte las partículas de forma regular son en su mayoría esferas, incluyendo cenosferas, plerosferas y ferrosferas. Normalmente, pueden tener diámetros entre 1 y 150 µm (Fonseca, 2016). Por otra parte, es importante resaltar que suelen tener un área superficial por gramo de ceniza muy alta del orden de (Wang N. , Hao, Chen, Zhao, & & Xu, 2018)

- ***Usos***

Como se mencionó anteriormente, las cenizas volantes se han utilizado como aditivos de cemento, dada su capacidad puzolánica. Por tal razón, es usada para la producción de cemento, ladrillos de arcilla, concretos aireados y otros materiales de construcción (Ge, Yoon, & Choi, 2018). De acuerdo con los resultados experimentales, se ha establecido que la incorporación de cenizas volantes como reemplazo de cemento en el concreto no es solo deseable por la economía, ecología y conservación de energía sino también por la fuerza y durabilidad del concreto que se desarrolla (Sahoo, 2016). Sin embargo, su efecto

negativo en el ambiente no ha sido completamente neutralizado cuando se utiliza en esta industria.

Por otra parte, las cenizas volantes se pueden utilizar en fertilizantes agrícolas y acondicionador de suelo dada su baja densidad aparente, alta retención de agua, un pH favorable y otras propiedades. los estudios sobre el cultivo de arroz encontraron que la ceniza volante mejoraba la textura, fertilidad y la productividad del cultivo (Ge, Yoon, & Choi, 2018).

Finalmente, las cenizas volantes pueden ser usadas como adsorbente de bajo costo puesto que tienen un área superficial específica excelente, una gran porosidad, un tamaño de partícula y otras características naturales apropiadas para este tipo de procedimientos. Con simples modificaciones, las cenizas volantes se convierten en buenos absorbentes de óxido de azufre y de compuestos orgánicos volátiles, Incluso se pueden fabricar membranas fibrosas para eliminar compuestos volátiles del aire.

Además, se puede mezclar con óxido de titanio o de plata para lograr crear una membrana fibrosa multifuncional para purificar agua, en donde puede adsorber metales pesados, tinturas, actividad antibacterial y colorantes orgánicos tóxicos (Ge, Yoon, & Choi, 2018).

Tabla 2-2: Antecedentes de adsorciones

Adsorbente	**Adsorbato**	**Autores**
Ceniza Volante activada con NaOH	Ba, Cd, Cr, Cs, Eu and U	(Noli, Buema, & Misaelides, 2015)
Zeolita de sílica extraída de ceniza volante	Cs+	(El-Naggar, El-Kamash, Dessouky, & Ghonaim, 2008)
Ceniza Volante activada con KOH	Fenol	(Purnomo, Salim, & Hinode, 2012)
Ceniza volante activada con ácido sulfúrico	p-Nitrofenol	(Wang N. , Hao, Chen, Zhao, & & Xu, 2018)

El tercero de los estudios evalúa la eficiencia de la remoción de fenol con ceniza volante tratada con KOH. En este caso, se logró eliminar de la solución cerca del 90% del fenol

cuando la adsorción se realizaba en pH menores a 7 (Purnomo, Salim, & Hinode, 2012). Finalmente, en la última investigación, se activó la ceniza con ácido sulfúrico, cuyas características permitieron la adsorción del 86.7% de p-nitrofenol en 35 min (Wang N. , Hao, Chen, Zhao, & Xu, 2018).

- ***Activación***

Como lo demuestran los estudios anteriormente citados, la activación de la superficie de las cenizas volantes se realiza al someter su superficie a un tratamiento hidrotérmico con bases o ácidos. La activación ácida o básica ataca la superficie de la ceniza y remueve los óxidos solubles en agua, dependiendo del pH. Solubilizar algunos de los compuestos presentes en la ceniza altera las condiciones de la superficie, lo cual promueve interacciones con la misma y puede aumentar los sitios activos donde ocurre la adsorción de contaminantes. (Visa & Chelaru, 2014)

Para medir la cantidad de ácido o base se utiliza la medida de la normalidad y del equivalente. De esta manera se asegura que el número de iones que liberan los compuestos de cada ensayo sean los mismos. Además, para que el tratamiento sea efectivo, se debe realizar un calentamiento, normalmente se manejan temperaturas de 120 a 180 °C.

- ***Activación ácida***

La activación ácida es aquella que se refiere un tratamiento con un ácido que modifique la superficie de la ceniza volante y la adapte para tener mayor cantidad de sitios activos que interactúen con los materiales pesados. Se utiliza varios tipos de ácidos, como lo son: ácido clorhídrico (HCl), ácido nítrico (HNO_3) y ácido fosfórico (H_3PO_4).

La superficie al ser atacada por estos compuestos pierde los compuestos básicos de su superficie, generando más área superficial y sitios activos ácidos (Wang N. , Hao, Chen, Zhao, & & Xu, 2018). Estos sitios, entonces, interactúan con aquellas sustancias con tendencia básica, de tal forma que quedan adsorbidos.

Teniendo en cuenta la composición de las cenizas volantes, se espera que mayormente se disuelva en la solución básica el Al_2O_3 (al ser un oxido básico), aumentando la presencia de SiO_2 en la composición de la ceniza volante activada. Las cenizas volantes activadas ácidamente han sido utilizadas como un catalizador solido ácido en algunas reacciones de esterificación. (Sharma, Katara, Kabra, & Rani, 2011) así como en la adsorción de fenol y p-nitrofenol, mostrado en la Tabla 2-2.

- ***Activación básica***

Los procedimientos de activación básica se refieren a poner en contacto la sustancia que se quiere activar con una base, por ejemplo: hidróxido de sodio (NaOH), hidróxido de potasio (KOH) o hidróxido de amonio (NH_4OH). Este tipo de sustancias remueve las moléculas superficiales que tienen comportamiento ácido, dejando los sitios activos con iones o moléculas de comportamiento básico. Algunos estudios sugieren que la presencia de un medio básico causa la creación de nuevos sitios activos ($\equiv \mathrm{SiO}^-$) y ($\equiv Al\mathrm{O}^-$) que pueden formar nuevas interacciones electrostáticas con metales pesados disueltos en agua (Visa & Chelaru, 2014). De esta manera, aquellas sustancias de tipo ácido serán atraídas con mayor facilidad para ser adsorbidas. (Purnomo, Salim, & Hinode, 2012).

Teniendo en cuenta la composición de las cenizas volantes, se espera que mayormente se disuelva en la solución básica el SiO_2 (al ser un oxiácido), aumentando la presencia de Al_2O_3 en la composición de la ceniza volante activada.

2.1.2. Adsorción y Caracterización

El procedimiento de la adsorción y la caracterización tanto de las cenizas volantes como de sus formas activadas tiene su base en lo descrito en el Capítulo 1, numeral 1.1.1 Adsorción y en el numeral 1.1.4 Caracterización.

2.2. Materiales y métodos

2.2.1. Materiales y equipos

- ***Ceniza Volante***

La ceniza volante (SFA) utilizada se trajo de la central termoeléctrica de Paipa, Cundinamarca, Colombia. Es uno de los desechos con mayor visibilidad, dado que se almacena al aire libre en grandes montículos, que no solo contaminan el suelo, sino que también se dispersan fácilmente en el aire, afectando la salud de las personas aledañas. Es una ceniza volante tipo F según la Tabla 2-1 y los resultados de la fluorescencia de rayos X presentada en 3.2.Anexo B.

A estas cenizas se les aplicó un tratamiento térmico de calcinación, en algunas de las activaciones. Están representadas con las siglas CFA. La calcinación fue llevada a cabo a 1200°C por 24 horas y permitió eliminar la coraza orgánica de las cenizas, dejando expuesto su núcleo inorgánico al ataque de los ácidos y bases.

- ***Reactivos***

Los reactivos utilizados en el proceso de activación fueron de grado analítico y sin tratamiento previo. Se usaron: hidróxido de sodio (NaOH), hidróxido de potasio (KOH), ácido clorhídrico (HCl) (37%), ácido nítrico (HNO_3) (69%) y ácido fosfórico (H_3PO_4) (85%).

- ***Reactores y espectrofotómetros***

Los reactores y espectrofotómetros utilizados son los mismos que están descritos en el Capítulo 1, numeral 1.2.1

2.2.2. Métodos

- ***Activación tradicional y con microondas***

Para la activación ácida tradicional se ponía en los reactores de alta presión Figura 1-4, las condiciones expresadas en la Tabla 2-3 y para las activaciones básicas (tanto tradicionales como por microondas), se especifican las condiciones en la Tabla 2-4. Aquellas sustancias que incluyan una M entre paréntesis se refieren a los sólidos activados por microondas.

Las condiciones presentadas en las tablas representan a los sólidos que tuvieron el mayor potencial para adsorber alguno de los contaminantes estudiados. Para los que tienen un 2 entre paréntesis, se hace referencia a que tienen el doble equivalente comparado con las demás activaciones.

Tabla 2-3: Condiciones de activación ácida

	Ceniza Calcinada(g)	H_3PO_4 (85 %) (mL)	HCl (37%) (mL)	HNO_3 (69 %) (mL)	Agua (mL)	Tiempo (h)	Temperatura (°C)
CFA-HC(2)	10,00	0	0	33,3	36,7	14	140
CFA-HP(2)	10,00	0	41,5	0	28,5	14	140
CFA-HN(2)	10,00	11,4	0	0	58,6	14	140

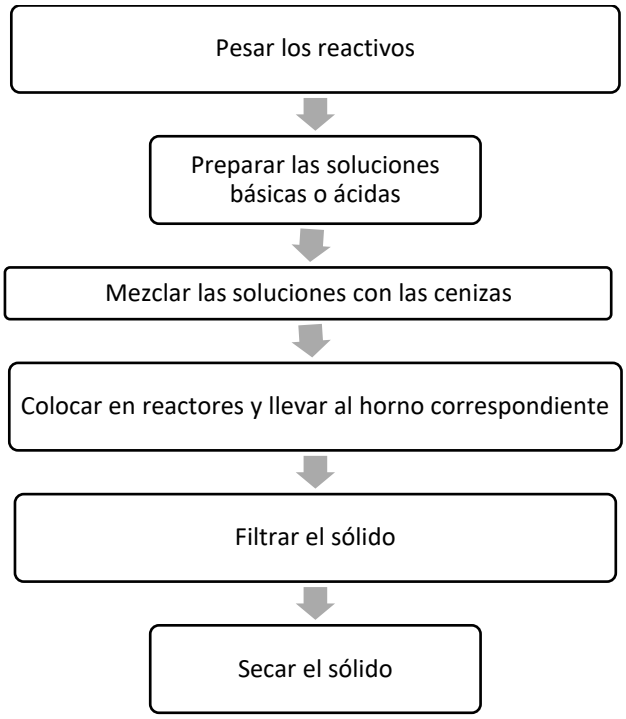
Tabla 2-4: Condiciones de activación básica

	Cenizas	NaOH(g)	Agua(g)	KOH(g)	Tiempo (h)	Temperatura (°C)
CFA-N-K(M)	10,00	5	70	7,013	1	120
CFA-N(M)	10,00	10	70	0	1	120
CFA-N-K(V)	10,00	5	70	7,013	20	140
SFA-N(V)	10,00	10	70	0	20	140
SFA-N-K(V)	10,00	5	70	7,013	20	140

La Figura 2-1 hace una descripción del procedimiento general de activación de las cenizas volantes y de las cenizas volantes calcinadas.

Al igual que en la síntesis de óxidos de hierro, el calentamiento por microondas se llevó a cabo en 4 etapas de calentamiento y una etapa de mantenimiento de la temperatura, con valores de potencia entre 60-160 W.

Figura 2-1: Procedimiento general de activación de cenizas volantes



- ***Adsorción***

Para el procedimiento de adsorción, se utilizó el mismo equipo que se caracterizó en el Capítulo 1, numeral 1.2.2.

2.3. Resultados y discusión

- ***Caracterización***

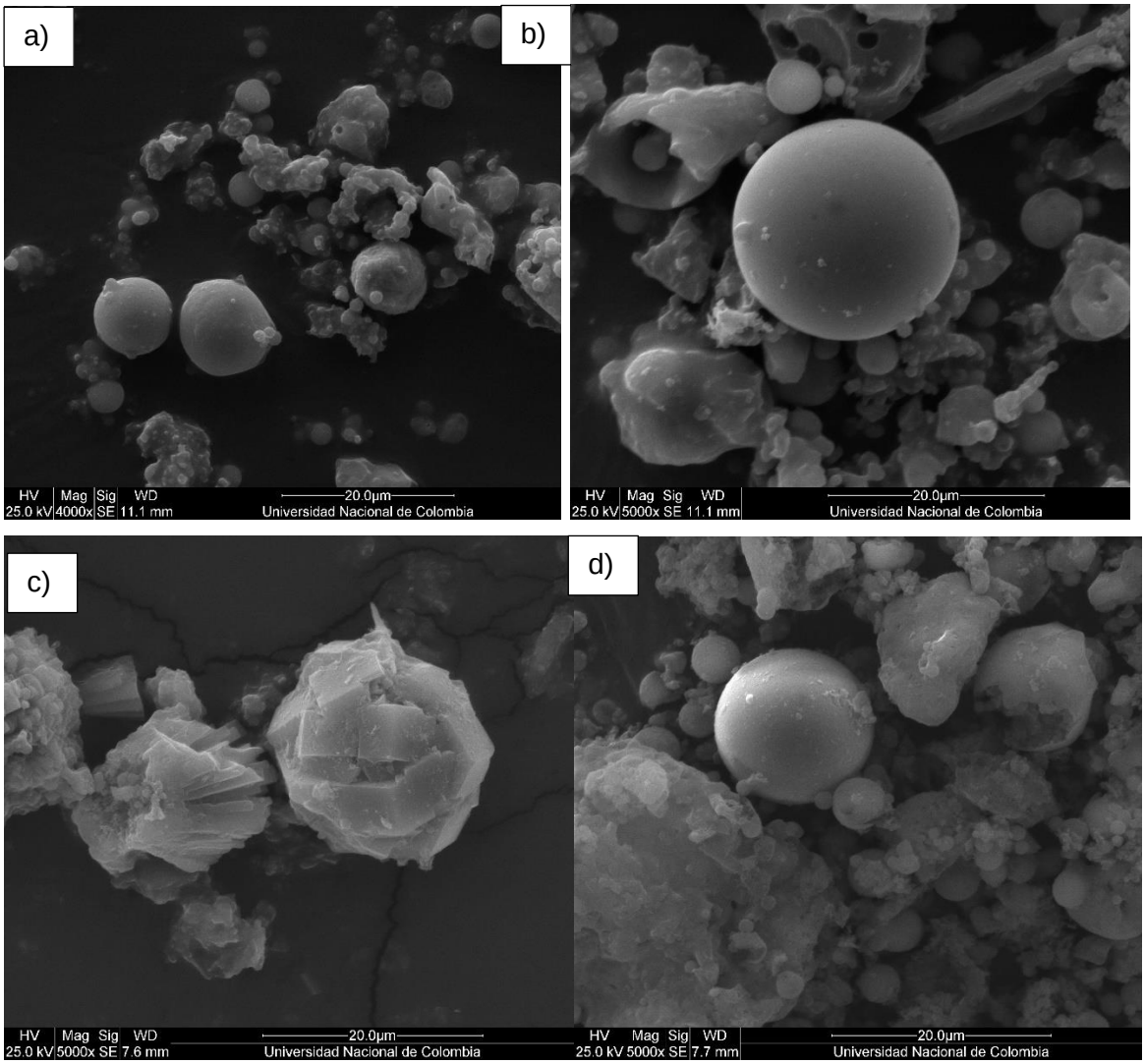
Los resultados de caracterización de los óxidos de hierro de síntesis tradicional se muestran en la Figura 2-2. Se puede observar la estructura de las cenizas volantes antes de la activación y calcinación, con calcinación y con activaciones básicas.

No se aparecen grandes cambios entre la ceniza sin calcinar (a) y la ceniza calcinada (b), pero se pueden observar algunas estructuras diferentes. Sin embargo, se mantienen las

estructuras esféricas. Esta observación permite suponer que la calcinación efectivamente retiró solo la capa orgánica superficial característica de la ceniza volante.

Por otra parte, es claro el efecto que tiene la activación básica en la superficie de las partículas activadas. Se pierde por completo la estructura esférica y empiezan a aparecer patrones estructurados en la superficie con en la activación con doble equivalente de NaOH de la ceniza volante (c). O, por otra parte, se nota una destrucción de las esferas con patrones amorfos como se ve en la activación con NaOH y KOH de la ceniza volante calcinada.

Figura 2-2: Microscopía SEM de (a) CFA, (b) SFA, (c) SFA-N (2), (d) CFA-N-K



Las micrografías entonces demuestran que las activaciones modifican la superficie del material, descubriendo sitios activos para que ocurra la adsorción. También, denota que la capa orgánica protege la ceniza del ataque agresivo de las activaciones y genera estructuras más cristalinas que podrían favorecer la adsorción de los contaminantes estudiados.

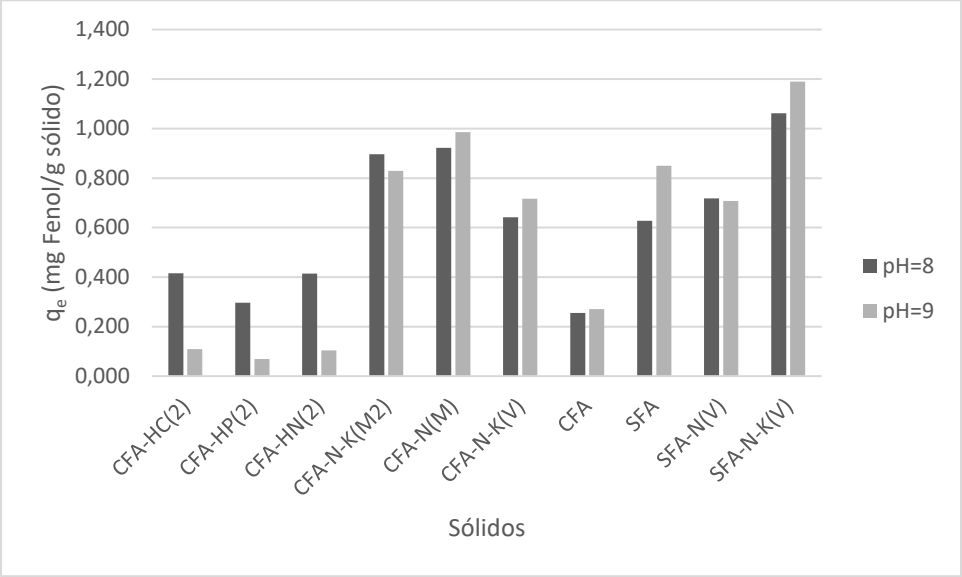
- ***Nube de puntos***

Para el caso del arsénico, no se presentó adsorción significativa sobre las cenizas volantes ni sobre las cenizas volantes calcinadas. Tampoco se presentó adsorción sobre los sólidos activados lo que demuestra que los iones de arsenito y arseniato no se tienen afinidad con la superficie de las cenizas volantes. Las interacciones electrostáticas no son suficientes y a la superficie repele al adsorbato. Esto se debe principalmente a que no se genera la misma irregularidad en la superficie (siguen siendo mayormente cenosferas) y que la superficie puede no estar cubierta por los iones OH^- que son los sitios activos en los cuales se adsorbe el arsénico.

Para los asfaltenos, se procedió directamente a la construcción de las isotermas de adsorción, que se tratan en la siguiente sección.

Y, para el fenol, se realizó un barrido de la adsorción sobre el sólido. Sin embargo, los valores obtenidos no son lo suficientemente comparativos (máx. 1.2 mg de fenol/mg de solido) con otros valores consultados en la literatura (hasta 350 mg de fenol/mg de solido) (Lin & Juang, 2009).

Figura 2-3: Capacidad de adsorción de fenol sobre ceniza volante activada



No obstante, **Figura 2-3** muestra resultados interesantes. En general, la calcinación disminuye la adsorción de fenol, por lo que el fenol es atraído ligeramente mejor por la capa orgánica. Sin embargo, la adsorción siempre mejora para los sólidos activados. Entonces, la activación demuestra ser un método efectivo para aumentar la adsorción de algunos contaminantes, dado que aumenta el área superficial. En particular, destacan las activaciones básicas que atraen la forma disociada del fenol. También, el pH básico tiene una influencia positiva en la adsorción sobre cenizas activadas básicamente, pero tiene un efecto negativo en la adsorción sobre superficies activadas ácidamente. Esto se debe a que disminuye la cantidad de fenol que se encuentra en su forma ácida que es la que se deposita sobre las superficies ácidas.

- ***Isotermas de Adsorción***

La ceniza volante sin activar logró adsorber máximo 21.5 mg de asfaltenos/g de sólido, la ceniza volante calcinada alcanzó a adsorber máximo 17.4 mg de asfaltenos/g de sólido.

Para la preparación de estas isotermas, se varió el peso del sólido que se agregó en los recipientes de adsorción, manteniendo la misma solución madre. De esta manera, se pesaron 0.22, 0.18, 0.14, 0.10, 0.07, 0.04 y 0.03 g del sólido a estudiar y luego se llenaron con 10 mL de solución madre.

Las Figura 2-4, Figura 2-5 y Figura 2-6 representan las isotermas de adsorción de los materiales que tuvieron mayor adsorción de asfaltenos. No se observan diferencias claras entre los ajustes Langmuir o Freunlinch, sin embargo, dada la tendencia a aglomeración de los asfaltenos, se puede deducir que la adsorción es multicapa. No se muestran resultados con activaciones ácidas pues no adsorbieron asfaltenos sobre su superficie.

Figura 2-4: Isoterma de adsorción CFA-N-K (M)

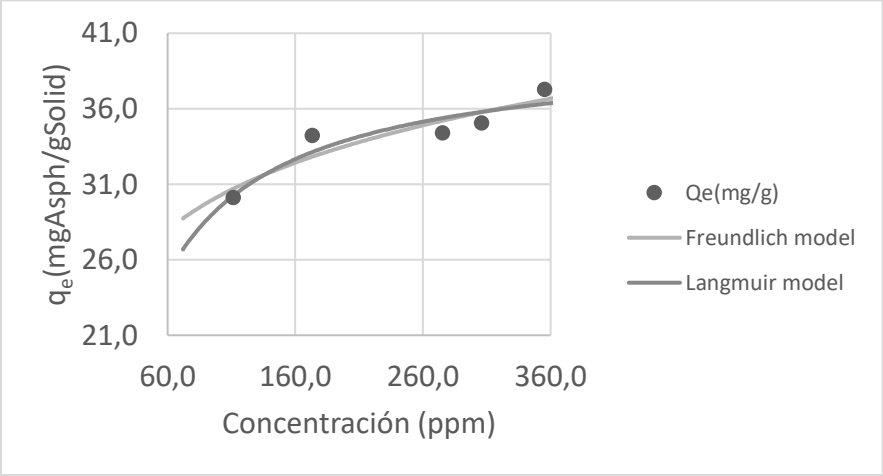


Figura 2-5: Isoterma de adsorción SFA-N (M)

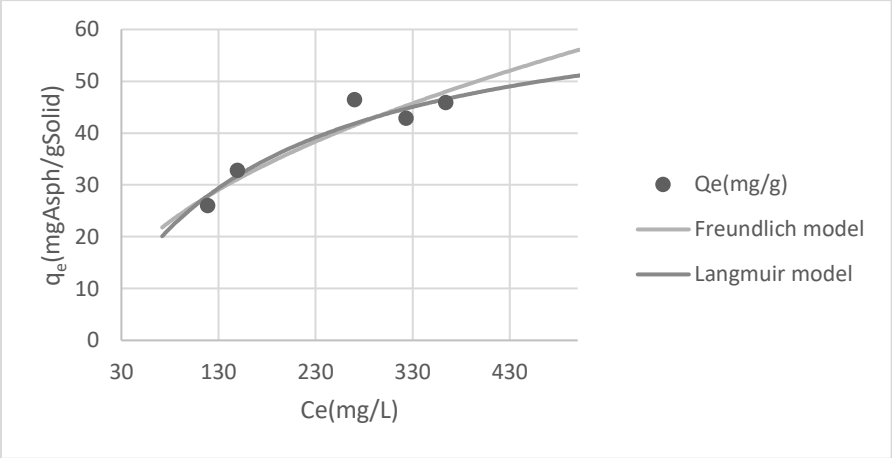
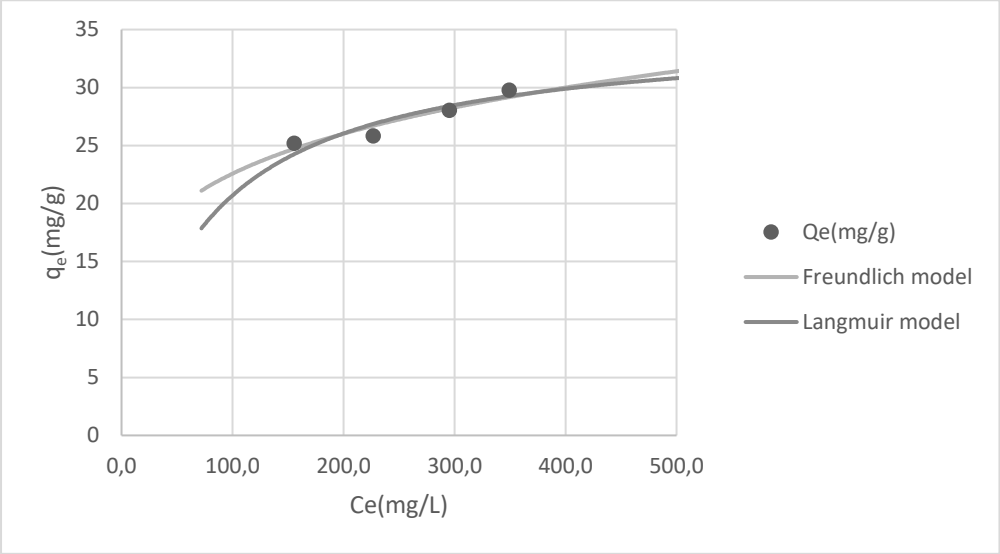


Figura 2-6: Isoterma de adsorción CFA-N-K (V)



A pesar de que la forma de la curva sugiere que se aproxima a una isoterma tipo Langmuir o Freundlich, el proceso que ocurre no está siguiendo el equilibrio termodinámico. Para el caso de las macromoléculas y las proteínas, el modelo de adsorción aleatorio secuencial (RSA, por sus siglas en inglés) puede sugerir que los datos son de adsorción irreversible. El proceso es controlado de manera cinética y las partículas agregadas se adhieren a la superficie de manera aleatoria. Cuando se empiezan a llenar los sitios activos, se reduce la velocidad de adsorción rápidamente dado que la molécula se modifica al ser adsorbida y además ocupa varios sitios activos (Wang, Liu, Tan, Xu, & Gray, 2016). Por lo anterior, la adsorción inicial sería irreversible y no se aplican los modelos de isotermas de adsorción que se ha desarrollado en este trabajo.

Con los resultados obtenidos no se identifica una diferencia clara entre las cenizas sin calcinar y las cenizas calcinadas. Lo anterior queda confirmado al hacer el análisis de las Fluorescencias de rayos X que se encuentran en las **Tabla 3-1** y **Tabla 3-2** del anexo B. No hay diferencia en la composición inorgánica de ambos materiales. Por lo anterior, para los asfaltenos, no es necesario hacer la calcinación, ahorrándose tiempo y dinero. Por su parte, en las mismas tablas se nota un aumento en la proporción Al/Si de los adsorbentes obtenidos entre los que no están activados y los activados básicamente, lo cual relaciona esta propiedad con la afinidad del material a los asfaltenos. A mayor proporción de Al/Si,

mayor es la adsorción de asfaltenos. Sin embargo, los datos no son suficientes para determinar con seguridad dicha afirmación.

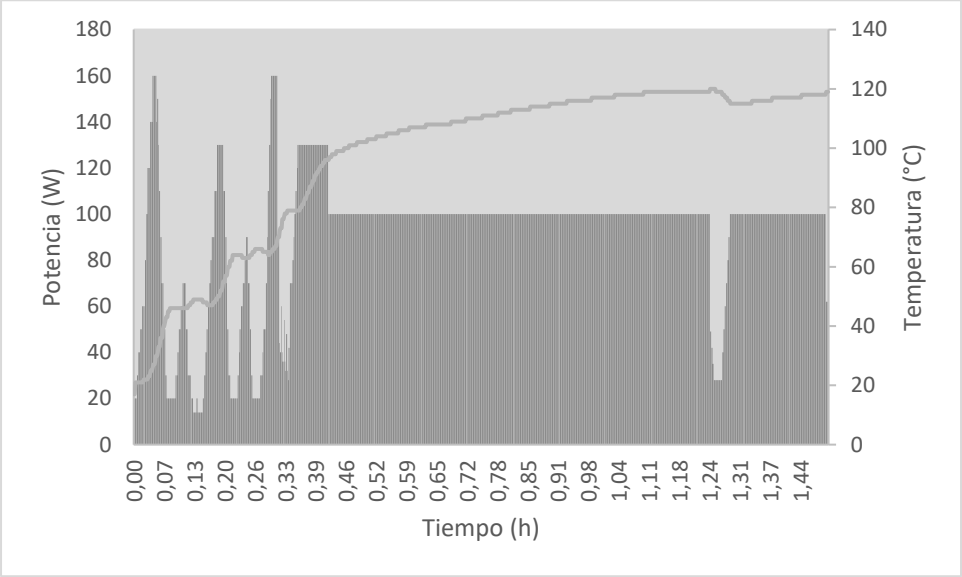
El sólido que presenta mejor capacidad de adsorción de asfaltenos es el activado con hidróxido de sodio en microondas a 120 °C por una hora. Una vez más, se demuestra que el uso de microondas no solo reduce el tiempo de preparación, sino que también genera adsorbentes más eficientes.

A pesar de que el valor de 49.5 mg de fenol/mg de solido tampoco se compara con los mejores encontrados en la literatura, si demuestra que los procesos de activación mejoran la adsorción de las cenizas volantes aumentando su área superficial y funcionalizando su superficie.

Finalmente, se puede hacer una estimación de los costos de operación al momento de realizar la activación. Como los reactivos son los mismos, el análisis se realiza sobre la energía gastada por los hornos de cada método y el precio promedio de kilovatio hora (kWh) como 690.54 COP/kWh (Enel Codensa, 2022).

En el caso del horno convencional, se gasta 3.24 kW por hora de uso, es decir que, para el caso de activación por 14 horas, gasta 45.36 kWh. Por lo tanto, el precio de la energía gastada en este método es de COP 31.323.
Por su parte, la potencia gastada por el horno microondas varía con el tiempo. La Figura 2-7 muestra la evolución de la potencia durante la reacción de una hora con media de calentamiento. La energía total suministrada fue 0.137 kWh, lo que da un total de COP 94.

Figura 2-7. Potencia y temperatura de microondas durante la activación básica.



Por lo anterior, el método asistido por microondas presenta una reducción del 99.4 % del costo de operación respecto al calentamiento tradicional hidrotérmico. Esto se debe al calentamiento homogéneo que presenta el microondas junto con los fenómenos atómicos que aceleran la activación (Mihir & Barve, 2015). También, el método asistido por microondas produce resultados de adsorción comparables y, en algunos casos, mejores que los obtenidos por el método hidrotérmico.

2.4. Conclusiones y recomendaciones

Como se ha expuesto en este capítulo, la activación de las cenizas volantes (especialmente la activación básica) demostró aumentar el área superficial y mejorar la adsorción que tienen los sólidos para adsorber contaminantes.

El arsénico no fue adsorbido por ninguno de los sólidos activados, lo cual se debe a que las interacciones intermoleculares entre el adsorbato y la superficie son repulsivas y no se ven afectadas por la activación. Es decir, la activación no modifica la superficie lo suficiente.

El fenol y los asfaltenos fueron adsorbidos sobre los sólidos activados. En el fenol se identificó que el pH afecta la adsorción dependiendo si la activación fue básica o ácida. Sin embargo, la adsorción de fenol no alcanzó valores comparables con la literatura.

Por su parte, los asfaltenos fueron los que mejor se adsorbieron sobre la superficie de las cenizas activadas, siendo las cenizas volantes activadas con NaOH en microondas las de mayor capacidad con 49.5 mg de asfaltenos/g de sólido.

Para los contaminantes estudiados, no se justifica la calcinación de las cenizas puesto que facilita el ataque de los ácidos y las bases y no afecta (o incluso disminuye) la capacidad de adsorción con la que ya cuentan las cenizas volantes.

Por otro lado, el uso de microondas fue el que produjo los mejores sólidos para la adsorción de contaminantes. Una vez más, comprueba sus ventajas respecto a los métodos tradicionales, al tener menor tiempo de reacción y menor gasto de energía, produciendo mejores sólidos.

En conclusión, es claro que un desecho de la industria como lo es la ceniza volante puede ser utilizado en tratamientos de agua residuales a través de tratamientos de activación, los cuales pueden ser de bajo costo y bajo impacto ambiental

Para finalizar, se recomienda que se amplíe el estudio sobre la desorción de contaminantes, para su reutilización, se traten con otros contaminantes que presenten estructuras similares a los adsorbatos que mejor fueron removidos con estos sólidos También se requiere un estudio más profundo sobre la relación Al/Si en los materiales y su efecto en la adsorción de los contaminantes.

Capítulo 3 Conclusiones y recomendaciones

3.1. Conclusiones

A partir de lo investigado se concluye que los métodos de preparación de partículas asistidos por microondas son los más efectivos y de bajo costo. Reducen de manera importante los tiempos de preparación, lo que se traduce en menor gasto de energía y menores costos de operación. Los procesos de activación, por su parte, modifican la superficie y permiten que materiales que son considerados desechos puedan ser reutilizados en otros procesos.

Además, la adsorción de contaminantes con materiales producidos por activación demostró requerir grandes equipos y ser de bajo impacto ambiental, el cual se reduce aún más si se utilizan métodos de síntesis o activación con microondas.

Los materiales producidos presentan bajo impacto ambiental, al tener compuestos que se encuentran presentes de manera natural en el ambiente, pero su estructura a nivel molecular permite que sean utilizados en el tratamiento de aguas y remoción de contaminantes.

El mejor adsorbente de arsénico entre los materiales estudiados es óxido de hierro con 5 mL de NaOH sintetizado en microondas, con una adsorción máxima de 35.46 mg de As/g de sólido. Para la adsorción de asfaltenos, el sólido de mayor capacidad de adsorción es la ceniza volante activada con NaOH en microondas las de mayor capacidad con 49.5 mg de asfaltenos/g de sólido. Y para el fenol, el mejor adsorbente es la ceniza volante activada con una mezcla de NaOH y KOH por calentamiento tradicional por 20 h con una adsorción de 1.19 mg de fenol/g de sólido.

3.2. Recomendaciones

Se recomienda seguir explorando los procesos de síntesis de partículas por microondas, pues tienen el potencial de reducir el gasto energético y el impacto ambiental de los procesos químicos actuales. Las estructuras obtenidas requieren mayor estudio para encontrar un mayor control sobre las propiedades del material sintetizar.

Con los materiales desarrollados, se puede ampliar la investigación en la búsqueda de posibles contaminantes o compuestos similares para evaluar su adsorción y posible utilización en otros procesos industriales.

Finalmente, se recomienda investigar la desorción de los contaminantes para verificar la reutilización de los materiales obtenidos. Se pueden explorar otro tipo de desechos industriales con los tratamientos expuestos para buscar posibles nuevos usos.

Anexo A. Curvas de calibración UV-Visible

A continuación, se presentan las curvas de calibración de UV- Visible para los asfaltenos y el fenol.

Figura 3-1: Curva de calibración de asfaltenos longitud de onda de 875 nm

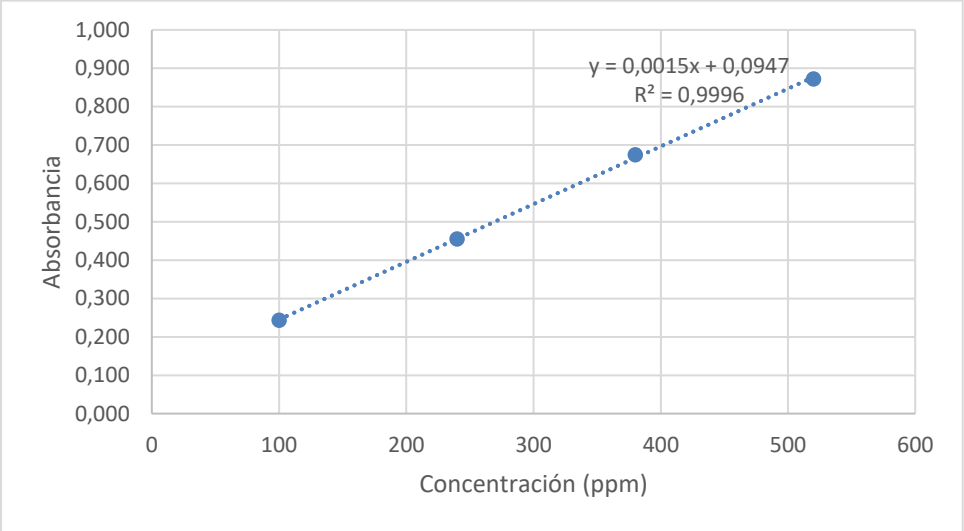
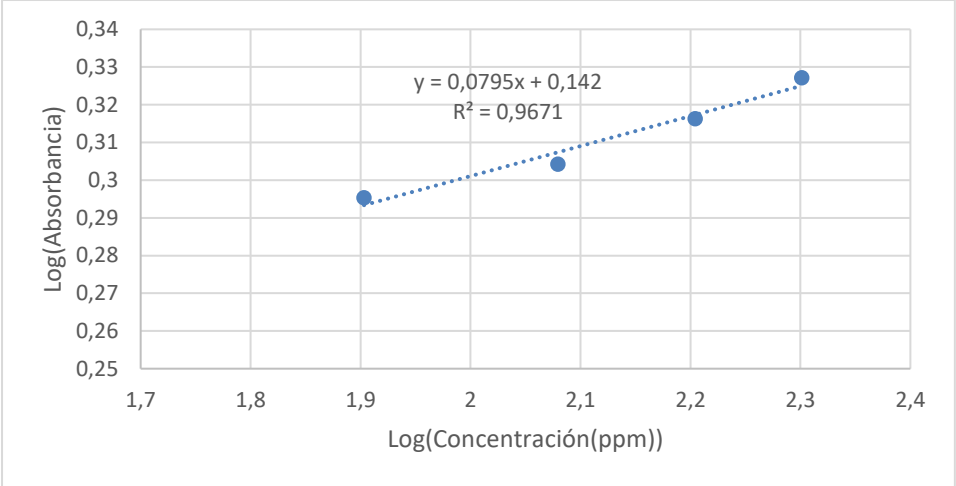
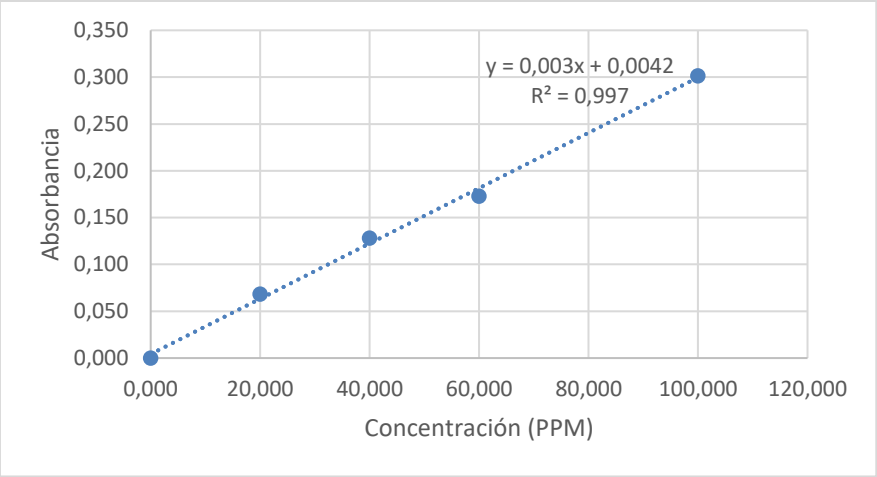


Figura 3-2: Curva de calibración logarítmica del fenol a longitud de onda de 269 nm



En el caso del arsénico, se tiene la siguiente curva de calibración:

Figura 3-3. Calibración de absorción atómica del Arsénico longitud de onda 193.7 nm



Anexo B. Fluorescencia de Rayos X para cenizas volantes

Las siguientes tablas muestran los resultados de la fluorescencia de rayos X para las cenizas volantes, realizadas en el Laboratorio de Fluorescencia de rayos X en la Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá con un espectrómetro de fluorescencia de rayos X MagixPro PW-2440 Philips (WDXRF) con un tubo de Rodio y potencia máxima de 4 KW.

Tabla 3-1. Florescencia de rayos X para las cenizas volantes sin activar (SFA) y activadas con NaOH y KOH por una hora (SFA NK)

Nombre	Elemento y/o Compuesto	XRF-7735 M- SFA -Galindo U.N.- (% en peso)
Silicio	SiO_2	*62,18%*
Aluminio	Al_2O_3	*25,09%*
Hierro	Fe_2O_3	*5,91%*
Potasio	K_2O	*1,55%*
Titanio	TiO_2	*1,47%*
Calcio	CaO	*1,04%*
Azufre	SO_3	*0,86%*
Fosforo	P_2O_5	*0,64%*
Sodio	Na_2O	*0,41%*
Magnesio	MgO	*0,36%*
Bario	Ba	*0,17%*
Estroncio	Sr	*0,09%*
Vanadio	V	*0,04%*
Zirconio	Zr	*0,04%*
Cerio	Ce	*0,03%*
Cromo	Cr	*0,02%*
Cloro	Cl	*0,02%*
Plomo	Pb	*0,02%*
Manganeso	MnO	*0,02%*
Cobre	Cu	*0,01%*
Zinc	Zn	*0,01%*
Rubidio	Rb	*0,01%*
Itrio	Y	***59 ppm***
Molibdeno	Mo	***45 ppm***
Niobio	Nb	***31 ppm***

Nombre	Elemento y/o Compuesto	XRF-7736 M- SFA NK -Galindo U.N.- (% en peso)
Silicio	SiO_2	*40,69%*
Aluminio	Al_2O_3	*26,96%*
Potasio	K_2O	*13,57%*
Hierro	Fe_2O_3	*7,65%*
Sodio	Na_2O	*6,08%*
Titanio	TiO_2	*1,91%*
Calcio	CaO	*1,45%*
Magnesio	MgO	*0,55%*
Azufre	SO_3	*0,48%*
Bario	Ba	*0,22%*
Estroncio	Sr	*0,11%*
Cerio	Ce	*0,08%*
Fosforo	P_2O_5	*0,08%*
Zirconio	Zr	*0,05%*
Cromo	Cr	*0,03%*
Cobre	Cu	*0,02%*
Cloro	Cl	*0,02%*
Manganeso	MnO	*0,02%*
Zinc	Zn	*0,02%*
Vanadio	V	*0,01%*
Rubidio	Rb	*0,01%*
Itrio	Y	***74 ppm***

Tabla 3-2 Florescencia de rayos X para las cenizas volantes calcinadas (CFA) y activadas con NaOH y KOH por una hora (CFA NK)

Nombre	Elemento y/o Compuesto	XRF-7733 M- CFA -Galindo U.N.- (% en peso)
Silicio	SiO_2	62,82%
Aluminio	Al_2O_3	25,98%
Hierro	Fe_2O_3	5,19%
Potasio	K_2O	1,48%
Titanio	TiO_2	1,35%
Calcio	CaO	0,88%
Sodio	Na_2O	0,74%
Fosforo	P_2O_5	0,58%
Magnesio	MgO	0,35%
Azufre	SO_3	0,18%
Bario	Ba	0,14%
Estroncio	Sr	0,07%
Cerio	Ce	0,06%
Zirconio	Zr	0,03%
Cloro	Cl	0,03%
Vanadio	V	0,03%
Cromo	Cr	0,02%
Manganeso	MnO	0,02%
Plomo	Pb	0,02%
Cobre	Cu	0,02%
Rubidio	Rb	**98 ppm**
Zinc	Zn	**75 ppm**
Itrio	Y	**57 ppm**
Molibdeno	Mo	**34 ppm**
Niobio	Nb	**29 ppm**

Nombre	Elemento y/o Compuesto	XRF-7734 M- CFA NK -Galindo U.N.- (% en peso)
Silicio	SiO_2	42,02%
Aluminio	Al_2O_3	31,10%
Potasio	K_2O	12,16%
Hierro	Fe_2O_3	7,07%
Sodio	Na_2O	2,86%
Titanio	TiO_2	1,92%
Calcio	CaO	1,45%
Magnesio	MgO	0,55%
Fosforo	P_2O_5	0,25%
Bario	Ba	0,21%
Cerio	Ce	0,11%
Estroncio	Sr	0,10%
Zirconio	Zr	0,04%
Cromo	Cr	0,04%
Azufre	SO_3	0,03%
Manganeso	MnO	0,02%
Cobre	Cu	0,01%
Zinc	Zn	0,01%
Plomo	Pb	0,01%
Cloro	Cl	**92 ppm**
Itrio	Y	**72 ppm**
Vanadio	V	**61 ppm**
Rubidio	Rb	**56 ppm**
Molibdeno	Mo	**39 ppm**

Anexo C. Isotermas de adsorción de nitrógeno para área BET

El análisis de adsorción de nitrógeno se realizó en un equipo Quantachrome Autosorb iQ2 con el gas a 77K con un método multipunto. El material fue desgasificado en helio por 5 horas a 150 °C antes de la medición.

Figura 3-4. Isoterma de adsorción de nitrógeno para el Fe5mL1h

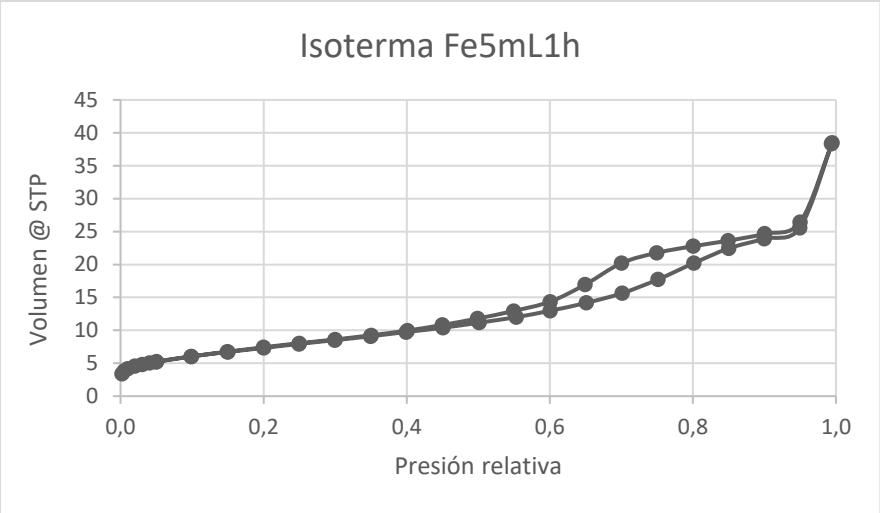


Figura 3-5 Isoterma de adsorción de nitrógeno para el Fe7mL1h

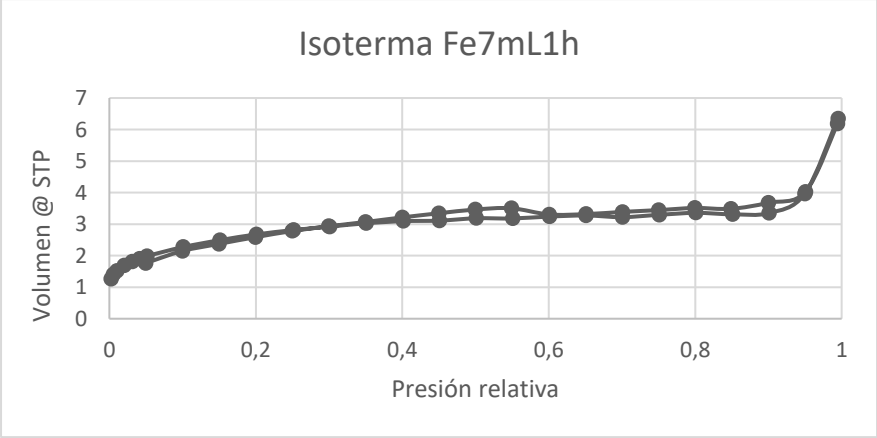


Figura 3-6. Isoterma de adsorción de nitrógeno para el Fe7mL24h

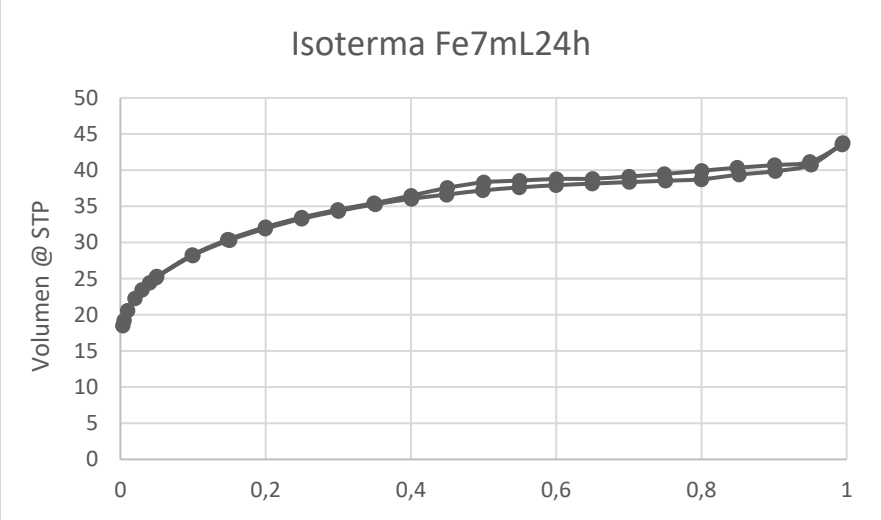


Figura 3-7. Isoterma de adsorción de nitrógeno para el Fe7mL48h

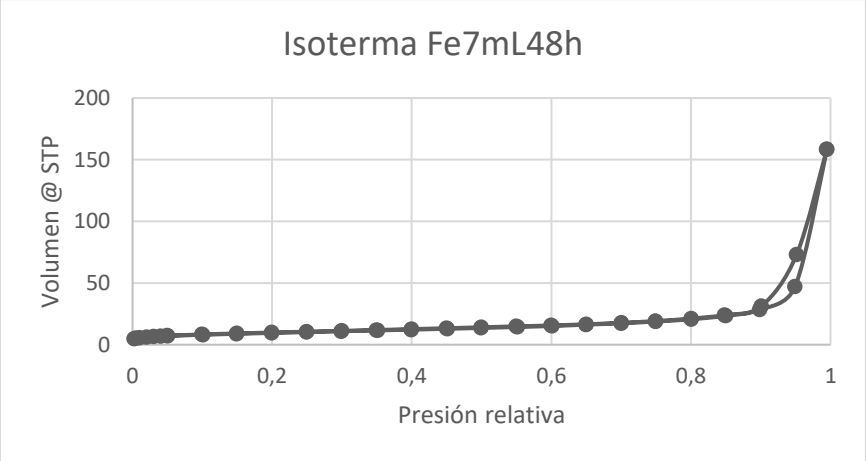
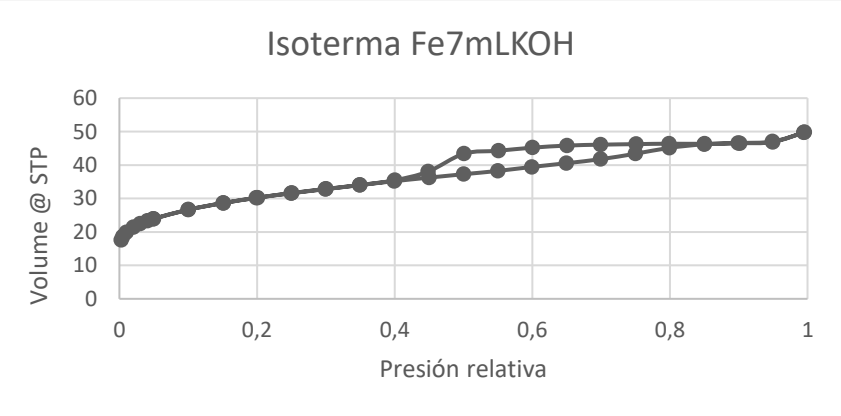


Figura 3-8. Isoterma de adsorción de nitrógeno para el Fe7mLKOH



Anexo D. Distribución de tamaño de poro

Calculadas a partir de l las isoterma de desorción de nitrógeno con el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

Figura 3-9. Distribución de tamaño de poro para el Fe5mL1h

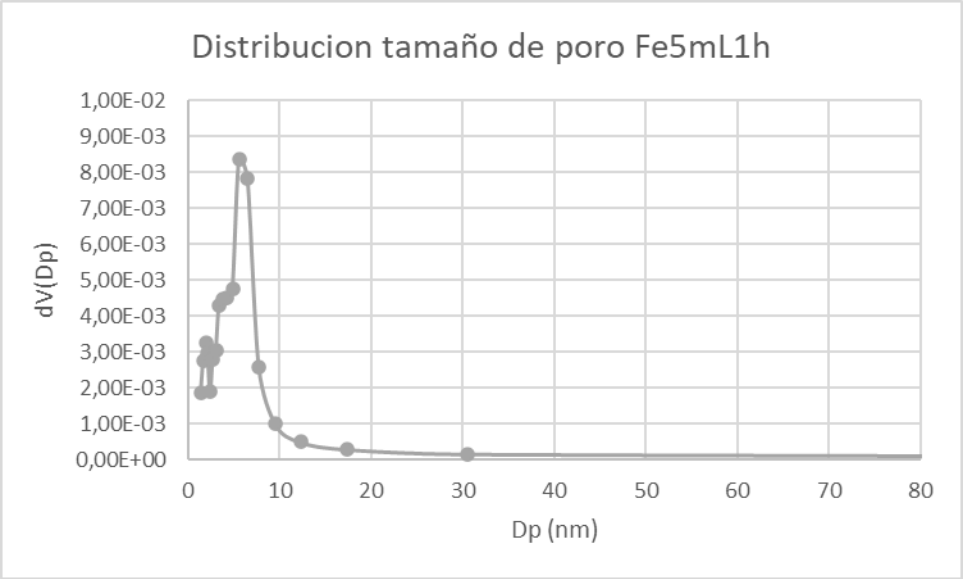


Figura 3-10. Distribución de tamaño de poro para el Fe7mL1h

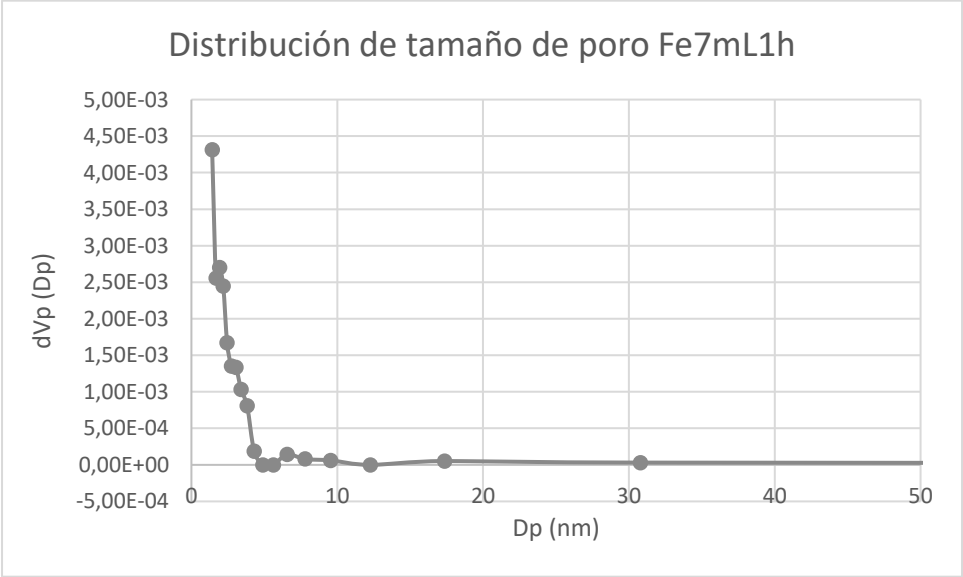


Figura 3-11. Distribución de tamaño de poro para el Fe7mL24h

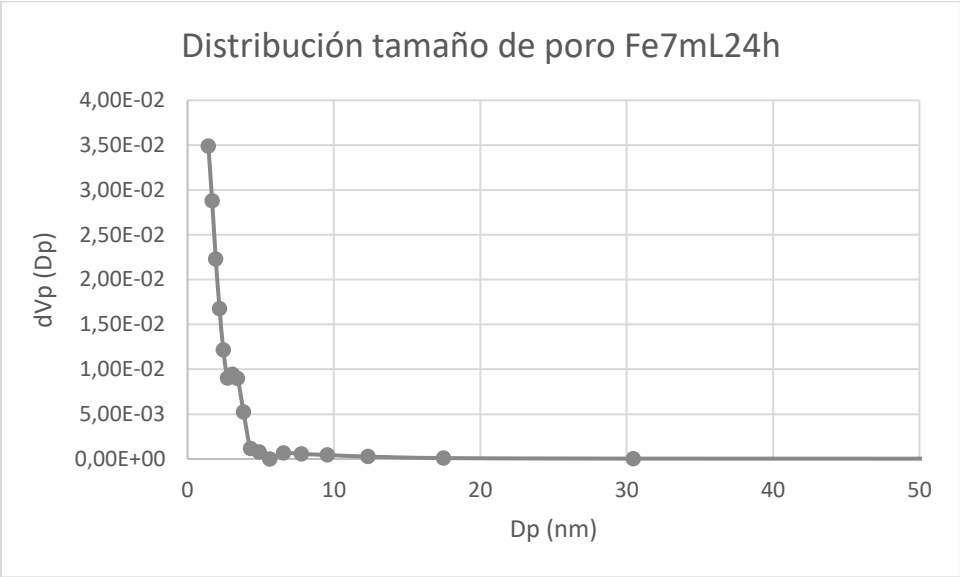


Figura 3-12. Distribución de tamaño de poro para el Fe7mL48h

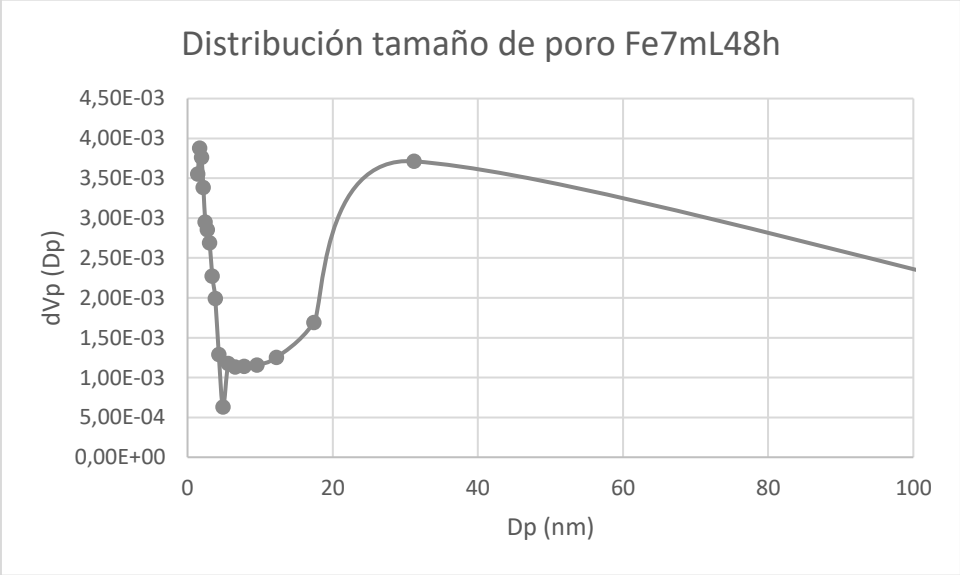
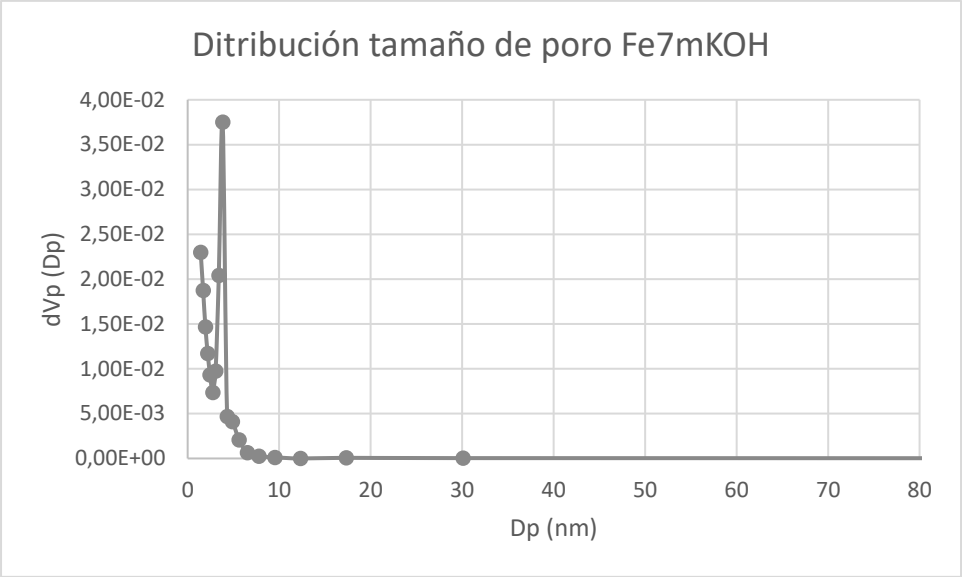


Figura 3-13. Distribución de tamaño de poro para el Fe7mLKOH



Bibliografía

Acevedo-Sandoval, O., Ortiz-Hernández, E., Cruz-Sánchez, M., & Cruz-Chávez, E. (2004). El papel de óxidos de hierro en suelos. *Terra Latinoamericana, 22*(4), 485-497.

Adams, J. (2014). Asphaltene adsorption, a literature review. *Energy Fuels*, 2831-2856.

Ahmaruzzaman, M. (2009). Role of Fly Ash in the Removal of Organic Pollutants from Wastewater. *Energy Fuels*, 1494-1511.

Aivazoglou, E., Metaxa, E., & Hristoforou, E. (2018). Microwave-assisted synthesis of iron oxide nanoparticles in biocompatible organic environment. *AIP Advances 8*.

Alonso, D. L. (2014). Determinación de arsénico total y biodisponible en la zona sur-occidental del distrito minero de oro California - Vetas en el departamento de Santander, Colombia. *Tesis de Maestría*. Universidad Nacional de Colombia.

American Chemical Society. (15 de Junio de 2020). *Molecule of the Week Archive*. Obtenido de Magnetite: https://www.acs.org/content/acs/en/molecule-of-the-week/archive/m/magnetite.html

Armendáriz, C., Garcia, T., Soler, A., Fernández, Á., Glez-Weller, D., González, G., . . . Gironés, C. (2015). Heavy metals in cigarettes for sale in Spain. *Environ. Res.*, 162-169.

ASTM. (2019). Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete. *ASTM C618 - 19*.

Bada, S., & Potgieter-Vermaak, S. (2015). *Evaluation and Treatment of Coal Fly Ash for Adsorption Application*. Obtenido de School of Chemical and Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering and the Built Environment, University of the Witwatersrand: http://lejpt.academicdirect.org/A12/get_htm.php?htm=037_048

Bautista Ruiz, W. A., Díaz Lagos, M., & Martínez Ovalle, S. A. (2017). Caracterización de las cenizas volantes de una planta termoeléctrica para su posible uso como

aditivo en la fabricación de cemento. *Revista de Investigación, Desarrollo e Innovación, 8*(1), 135-146.

Camacho, C., García, G., Fernández, C., & Labrador, H. (2016). Degradación del asfalteno ayacucho aplicando Pseudomonas Aeruginosa en dos medios minerales de cultivo. *Ingeniería y sociedad UC., 11*(1), 35-45.

Chaidhuri, S., Ghosh, A., & Chattopadhyay, S. K. (2021). Chapter 14 - Green synthetic approaches for medium ring–sized heterocycles of biological and pharmaceutical interest. En G. Brahmachari, *Green Synthetic Approaches for Biologically Relevant Heterocycles* (págs. 617-653). Santiniketan: Elsevier.

Chen, C., & Wang, X. (2006). Adsorption of Ni (II) from aqueous solution using oxidized multiwall carbon nanotubes. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 9144–9149.

Dahiya, M. S., Tomer, V. K., & Duhan, S. (2018). Metal–ferrite nanocomposites for targeted drug delivery. *Applications of Nanocomposite Materials in Drug Delivery*, 737-760.

Dil, E., Ghaedi, M., & Asfaram, A. (2017). The performance of nanorods material as adsorbent for removal of azo dyes and heavy metal ions: application of ultrasound wave, optimization and modeling. . *Ultrason. Sonochem.*, 792-802.

El-Naggar, M., El-Kamash, A., Dessouky, M., & Ghonaim, A. (2008). Two step method for preparation of NaA-X zeolite blend from fly ash for removal of cesium ions. *Journal of Hazardous Materials, 154*, 963-972.

Enel Codensa. (1 de Junio de 2022). *Tarifas de energía electrica $/kWh .* Obtenido de Enel Codensa: https://www.enel.com.co/content/dam/enel-co/espa%C3%B1ol/personas/1-17-1/2022/tarifario-junio-2022.pdf

Fernández, I., Muñoz, M., & Herranz, F. (2019). Microwave-Driven Synthesis of Iron-Oxide Nanoparticles for Molecular Imaging. *Molecules*, 1224.

Fonseca, L. (2016). Empleo de ceniza volante colombiana como material cementicio suplementario y sus efectos sobre la fijación de cloruros en concretos. *Tesis de doctorado*. Universidad Nacional de Colombia.

Ge, J. C., Yoon, S. K., & Choi, N. J. (2018). Application of Fly Ash as an Adsorbent for Removal of Air and Water Pollutants. *Applied Sciences, 8*, 1116-1140.

Gomez, M., Ancheyta, J., Marroquin, G., Alonso, F., Betancourt, G., & Centeno, G. (2003). Formación de sedimentos durante la hidrodesintegración de residuos del petróleo. *J. Mex. Chem. Soc.*, 260-266.

Gupta, D., Jamwal, D., Rana, D., & Katoch, A. (2018). 26 - Microwave synthesized nanocomposites for enhancing oral bioavailability of drugs. En Inamuddin, A. M. Asiri, & A. Mohammad, *Applications of Nanocomposite Materials in Drug Delivery* (págs. 619-632). Woodhead Publishing.

Gupta, V., Moradi, O., Tyagi, I., Agarwal, S., Sadegh, H., Shahryari-Ghoshekandi, R., . . . Garshasbi, A. (2016). Study on the removal of heavy metal ions from industry waste by carbon nanotubes: effect of the surface modification: a review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 93-118.

He, K., Xu, C.-Y., Zhen, L., & Shao, W.-Z. (2007). Hydrothermal synthesis and characterization of single-crystalline Fe3O4 nanowires with high aspect ratio and uniformity. *Mater. Lett.*, 3159-3162.

Herrera, C. D. (2015). Modelo de estabilidad de asfaltenos como herramienta para predecir el daño de formación en pozos productores de petróleo con alto contenido de CH$, CO2 o N2. *Tesis de maestría*. Universidad Nacional de Colombia.

Iconaru, S. L., Guégan, R., Popa, C. L., Motelica-Heino, M., Steluta Ciobanu, C., & Predoi, D. (2016). Magnetite (Fe3O4) nanoparticles as adsorbents for As and Cu removal. *Applied Clay Science*, 128-135.

Kashif Shahid, M., Kim, Y., & Choi, Y.-G. (2019). Magnetite synthesis using iron oxide waste and its application for phosphate adsorption with column and batch reactors. *Chemical Engineering Research and Design*, 169-179.

Kim, J. H., Tratnyek, P. G., & Chang, Y. S. (2008). Rapid Dechlorination of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins by Bimetallic and Nanosized Zerovalent Iron. *Environ. Sci. Technol.*, 4106-4112.

Lin, S.-H., & Juang, R.-S. (2009). Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review. *Journal of Environmental Management*, 1336-1349.

Luo, X., Wang, C., Luo, S., Dong, R., Tu, X., & Zeng, G. (2012). Fe3O4-reduced, Adsorption of As (III) and As (V) from water using magnetite. *Chemical Engineering Journal, 187*, 45-52.

Mainali, B., Pham, T., Ngo, H., & Guo, W. (2013). Maximum allowable values of the heavy metals in recycled water for household laundry. *Sci. Total Environ.*, 427-432.

Marczewski, A. W., & Szymula, M. (2002). Adsorption of asphaltenes from toluene on mineral surface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 208*(1-3), 259-266. doi:10.1016/S0927-7757(02)00152-8

Mayo, J. T., Yavuz, C., Yean, S., Cong, L., Shipley, W., Falkner, J., . . . Colvin, V. (2007). The effect of nanocrystalline magnetite size on arsenic removal. *Science and Technology of Advanced Materials, 8*(1-2), 71-75.

Mejía, J. M., Rodríguez, E. D., & Mejía de Gutiérrez, R. (2014). Utilización potencial de una ceniza volante de baja calidad como fuente de aluminosilicatos en la producción de geopolímeros. *Ingeniería y Universidad, 18*(2), 309-327.

Mihir, H., & Barve, S. (2015). Calcination and Microwave Assisted Biological Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles and Comparative Efficiency Studies for Domestic Wastewater Treatment. *International Research Journal of Environmental Sciences*, 28-36.

Ministerio de Agricultura. (1984). Decreto 1594 de 1984. *Usos del agua y residuos líquidos*.

Morsali, A., & Hashemi, L. (2020). Chapter Two - Nanoscale coordination polymers: Preparation, function and application. En D. Ruiz-Molina, & R. van Eldik, *Advances in Inorganic Chemistry* (Vol. 76, págs. 33-72).

Noli, F., Buema, G., & Misaelides, P. (2015). New materials synthesized from ash under moderate conditions for removal of toxic and radioactive metals. *J Radioanal Nucl Chem*, 2303–2311.

Oliva González, C. M., Cedeño Morales, E. M., Navarro Tellez, A. d., Serrano Quezada, T. E., Kharissova, O. V., & Méndez-Rojas, M. A. (2021). Chapter 18 - CO2 capture by MOFs. En B. Kharisov, & O. V. Kharissova, *Handbook of Greener Synthesis of Nanomaterials and Compounds* (págs. 407-448). Elsevier.

Orihuela, E. (2015). Adsorción de disoluciones acuosas : isotermas de absorción y coeficientes de difusión. *TESIS DOCTORAL*. Madrid, España: Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Químicas.

Patiha, Heraldy, E., Hidayat, Y., & Firdaus, M. (2016). The langmuir isotherm adsorption equation: The monolayer approach. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 107*(012067), 1-9. doi:10.1088/1757-899X/107/1/012067

Purnomo, C., Salim, C., & Hinode, H. (2012). Effect of the activaction method on the properties and adsortion behavior of bagasse fly ash-based activated carbon. *Fuel Processing Techonolgy*, 132-139.

Quiroga, J. M., Quero-Pastor, M. J., & Acevedo, A. (2015). Tratamientos avanzados para la eliminación de fármacos en aguas superficiales. *PONENCIAS PRESENTADAS EN EL XIII CONGRESO ESPAÑOL DE SALUD AMBIENTAL*, (págs. 18-21). Madrid.

Rahdar, S., Mahmoud, T., Khaksefidi, R., & Ahmadi, S. (2019). Adsorption of arsenic (V) from aqueous solution using modified saxaul ash: isotherm and thermodynamic study. *Applied Water Science*, 87.

Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C., Everett, D., Haynes, J., Pernicone, N., . . . Unger, K. (1994). Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). *Pure and Applied Chemistry, 8*(66), 1739-1758. doi:https://doi.org/10.1351/pac199466081739

Rouquerol, J., Rouquerol, F. L., Maurin, G., & Sing, M. (2013). *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications.* Montpellier: Elsevier Ltd.

Sadegh, H., Ali, G., Gupta, V., Makhlouf, A. S., Shahryari-ghoshekandi, R., Nadagouda, M., . . . Megiel, E. (2017). The role of nanomaterials as effective adsorbents and their applications in wastewater treatment. *J Nanostruct Chem*, 1-14.

Sadegh, H., Ghoshekandi, R., Masjedi, A., Mahmoodi, Z., & Kazemi, M. (2016). A review on Carbon nanotubes adsorbents for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Int. J. Nano Dimens.*, 109.

Saha, N., Rahman, M., Ahmed, M., Zhou, J., Ngo, H., & Guo, W. (2017). Industrial metal pollution in water and probabilistic assessment of human health risk. *J. Environ. Manag.*, 70-78.

Sahoo, S. (2016). A Review of Activation Methods in Fly Ash and the Comparison in Context of Concrete Strength. *Journal of Basic and Applied Engineering Research, 3*(10), 883-887.

Satterfield, C. N. (1996). *Heterogeneus Catalysis in Industrial Practice.* Malabar: McGraw-Hill.

Serna, C. J., & Morales, M. P. (2004). Maghemite (γ-Fe2O3): A Versatile Magnetic Colloidal Material. *Surface and Colloid Science*, 27-81.

Sharma, A., Katara, S., Kabra, S., & Rani, A. (2011). Acid Activated fly Ash, as a Novel Solid Acid Catalyst for Esterification of Acetic Acid. . *Indian Journal of Applied Research*, 37-39.

Sharma, Y., Srivastava, V., Singh, V., Kaul, S., & Weng, C. (2009). Nano-adsorbents for the removal of metallic pollutants from water and wastewater. *Environ. Technol.* , 583–609.

Singh, S., Barick, K., & Bahadur, D. (2013). Functional oxide nanomaterials and nanocomposites for the removal of heavy metals and dyes. *Nanomater. Nanotechnol.*, 3-20.

Stokes, D. J. (2008). *Principles and Practice of Variable Pressure Environmental Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM).* Chichester: John Wiley & Sons.

Sumathi, T., & Alagumuthu, G. (2014). Adsorption Studies for Arsenic Removal Using Activated Moringa oleifera. *International Journal of Chemical Engineering*.

Tang, S., & Lo, I. M. (2013). Magnetic Nanoparticles : Essential Factors for Sustainable Environmental Applications,. *Water Res.*, 2613-2632.

ThermoFisher Scientific. (2013). *Atomic Absorption Spectrometry (AAS) Information*. Obtenido de ThermoFisher Scientific: https://www.thermofisher.com/co/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/trace-elemental-analysis-tea-information/atomic-absorption-aa-information.html

US Enviromental Protection Agency. (Enero de 2000). *Phenol.* Obtenido de US Enviromental Protection Agency: https://www.epa.gov/sites/default/files/2016-09/documents/phenol.pdf

Vale, J., & Meredith, T. (1986). Acute poisoning due to non-steroidal anti-inflammatory drugs. Clinical features and management. *Medical Toxicology, 1*(1), 12-31.

Varela, J., López, L., & Montiel, A. (2013). El Arsénico y sus riesgos. *Revista Universidad de Sonora*, 46-48.

Visa, M., & Chelaru, A.-M. (2014). Hydrothermally modified fly ash for heavy metals and dyes removal. *Applied Surface Science*, 14-22.

Wang, N., Hao, L., Chen, J., Zhao, Q., & & Xu, H. (2018). Adsorptive removal of organics from aqueous phase by acid-activated coal fly ash: preparation, adsorption, and Fenton regenerative valorization of "spent" adsorbent. *Environmental Science and Pollution Research*, Publicación web.

Wang, N., Hao, L., Chen, J., Zhao, Q., & Xu, H. (2018). Adsorptive removal of organics from aqueous phase by acid-activated coal fly ash: preparation, adsorption, and Fenton regenerative valorization of "spent" adsorbent. *Environmental Science and Pollution Research*, Publicada en línea. doi:10.1007/s11356-018-1560-y

Wang, S., Liu, Q., Tan, X., Xu, C., & Gray, M. R. (2016). Adsorption of asphaltenes on kaolinite as an irreversible process. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 280-286.

Wang, S., Sun, H., Ang, H.-M., & Tadé, M. (2013). Adsorptive remediation of environmental pollutants using novel graphene-based nanomaterials. *Chem. Eng. J.*, 336–347.

Yoo, J., Kong, H., Wagle, R., Shon, B., Inki, K., & Kim, T. (. (2018). Yoo, Jeong & Kong, Hyeok & Wagle, RosA study on the methods for making iron oxide aerogel. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 72*.