

Evaluation of the toxicity characteristics of two industrial wastes valorized by geopolymerization process

Carolina Martínez-López ^a, Johanna M. Mejía-Arcila ^b, Janneth Torres-Agredo ^c & Ruby Mejía-de Gutiérrez ^d

^a Universidad Nacional de Colombia – Sede Palmira, Palmira, Colombia, camalo37@hotmail.com

^b Universidad del Valle, Cali, Colombia johanna.mejia@correounivalle.edu.co

^c Universidad Nacional de Colombia – Sede Palmira, Palmira-Colombia, jtorresa@unal.edu.co

^d Universidad del Valle, Cali, Colombia, ruby.mejia@correounivalle.edu.co

Received: April 24th, de 2014. Received in revised form: September 30th, 2014. Accepted: June 6th, 2014

Abstract

This paper evaluates the toxicity associated with two industrial wastes used as raw material of geopolymers. These wastes are fly ash (FA) and spent catalyst catalytic cracking (FCC). The residues were characterized using techniques such as XRF, XRD, SEM and laser granulometry. Two geopolymers systems based on FA-100% and FCC-100% were produced using SiO₂/Al₂O₃ molar ratios of 6,0 and 2,4 and Na₂O/SiO₂ of 0,20 and 0,25 respectively. The technique TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) was applied in order to evaluate the toxicity. Cr, V, Zn, Ni, As, Ba, Sr, Pb and Cd elements were analyzed. The results indicate that concentrations of heavy metals leachate (except V and As) are low compared with the environmental standards. The geopolymers studied are considered effective in terms of immobilizing contaminants.

Keywords: fluid catalytic cracking catalyst residue; fly ash; heavy metals; geopolymerization

Evaluación de las características de toxicidad de dos residuos industriales valorizados mediante procesos de geopolimerización

Resumen

El presente trabajo evalúa la toxicidad asociada a dos residuos industriales, ceniza volante (FA) y catalizador de craqueo catalítico gastado (FCC), una vez son implementados en procesos de geopolimerización. Inicialmente los residuos se caracterizaron utilizando técnicas tales como FRX, DRX, SEM y granulometría láser. Se estudiaron dos sistemas geopoliméricos producidos a partir de FA-100% y FCC-100%, con relaciones molares SiO₂/Al₂O₃ de 6,0 y 2,4 y Na₂O/SiO₂ de 0,20 y 0,25 respectivamente. Para evaluar la toxicidad se aplicó la técnica de TCLP (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure*) y se analizaron los elementos Cr, V, Zn, Ni, As, Ba, Sr, Pb y Cd. Los resultados indican que las concentraciones de los metales pesados lixiviados (excepto V y As) son bajas en comparación con lo establecido por la legislación ambiental, por lo tanto se considera el proceso de geopolimerización efectivo en cuanto a la inmovilización de los contaminantes presentes en FA y FCC.

Palabras clave: residuo de catalizador de craqueo catalítico; ceniza volante; metales pesados; geopolimerización

1. Introducción

Anualmente son generadas en el mundo millones de toneladas de residuos sólidos procedentes de las actividades antrópicas con fines productivos [1]. Gran parte de estos residuos surgen como resultado de procesos industriales del sector energético y minero [2], que en virtud de sus características, pueden ser potencialmente peligrosos para el ambiente y extremadamente perjudiciales para los seres vivos e incluso para los humanos [3]. Existe suficiente

información acerca de los posibles efectos de la eliminación inadecuada de desechos sobre los diversos compartimentos ambientales tales como el aire, agua, suelo y sedimentos [4]; entre estos se encuentra la producción de lixiviados derivados de la movilidad de ciertos componentes presentes en los residuos [5]. Los lixiviados poseen, en general, cantidades elevadas de contaminantes tanto orgánicos como inorgánicos, tales como ácido húmico, nutrientes y metales pesados, entre otros [6]; estos últimos pueden presentar elevada toxicidad e incluso depositarse en

niveles que pueden causar enfermedades tales como el cáncer e incluso la muerte [7].

Con el propósito de brindar un tratamiento adecuado a los residuos que contienen metales pesados, se han desarrollado diversas técnicas tales como la inmovilización con materiales de construcción [8], el lavado químico [9], la extracción y evaporación de cloruro [10] y la vitrificación [11], sin embargo, según afirman algunos investigadores ninguno de estos tratamientos representan la solución óptima debido a que además de generar nuevos desechos se requiere un consumo energético adicional en el tratamiento [12]. Por lo anterior, la geopolimerización se ha propuesto como una alternativa interesante, que dado su bajo costo y flexibilidad ha recibido gran atención durante los últimos años [13,14]. Los geopolímeros son una nueva clase de materiales consistentes en aluminosilicatos álcali-activados formados mediante una reacción geosintética alcanzada a bajas temperaturas, los cuales exhiben excelentes propiedades como resistencia química, térmica y mecánica, además de tener una amplia variedad de aplicaciones potenciales [15]. En este proceso es fundamental la presencia de materias primas con altos contenidos en sílice y alúmina (Si-Al), tales como cenizas volantes, escorias de alto horno, humo de sílice, residuos mineros, caolinita, puzolanas, residuos de la construcción, entre otros [16-26].

Uno de los residuos más estudiados en la producción de cementos adicionados y geopolímeros es la ceniza volante (FA) procedente de las centrales termoeléctricas a base de carbón, que se caracteriza por sus altos contenidos en Sílice (Si) y Alúmina (Al). Como consecuencia de su elevada producción a nivel mundial, su disposición ha llegado a convertirse en un serio problema económico y ambiental [27,28]; específicamente en Colombia se estima que se generan aproximadamente dos millones de toneladas de cenizas volantes. Así mismo, en los últimos años un gran número de investigaciones con cemento portland, han girado en torno al denominado residuo de catalizador gastado de craqueo catalítico (FCC) [29-37], el cual procede de las unidades de ruptura de craqueo catalítico en el proceso de refinación de petróleo. La generación de este subproducto en Colombia se estima en 15000 toneladas al año, su alto contenido en Si y Al lo hacen óptimo para ser utilizado en la producción en geopolímeros.

Cabe mencionar que al tratarse de residuos de tipo industrial, tanto las cenizas volantes como el FCC poseen metales pesados tales como Zn, Cr, Pb, As, Cd, Ni, V, Ba, Sr, Ce, Zr, Rb, Cu, Y, Ga, Nb, y La, que los convierte en potencialmente peligrosos y por lo tanto requieren de un tratamiento y disposición final adecuada. Para determinar la viabilidad de la aplicación responsable de estos subproductos en procesos de geopolimerización, es importante realizar los test de lixiviación, que permiten evaluar los compuestos lixiviables de un material y por tanto establecer el impacto ambiental que tendrá su reciclado [38]. Un test de lixiviación típicamente empleado es el TCLP (método 1311), desarrollado a finales de la década de los 80 por la EPA (Environmental Protection Agency) [39]; este permite cuantificar bajo simulaciones a escala de laboratorio el grado de extracción de los

contaminantes (metales, compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles, pesticidas, entre otros) [40].

El presente trabajo tiene por objetivo evaluar la toxicidad por lixiviación de estos dos residuos industriales, FA y FCC, una vez se han utilizado como precursores en procesos de geopolimerización para la obtención de materiales de construcción. Para ello, se tendrá en cuenta la legislación ambiental pertinente y se determinará si los contaminantes presentes en los materiales de partida son efectivamente inmovilizados y por tanto los geopolímeros producidos no generan afectación ambiental.

2. Parte experimental

2.1. Materiales y síntesis del geopolímero

Para el desarrollo del presente estudio se empleó un residuo de catalizador de craqueo catalítico (FCC), el cual fue suministrado por la industria petrolera Colombiana Ecopetrol, consistente en un material conformado por una zeolita - Y dispersa en una matriz principalmente constituida por óxidos de Si y Al. La ceniza volante (FA) utilizada fue proporcionada por la termoeléctrica Colombiana Termopaipa (GENSA), siendo esta un subproducto del proceso de generación de energía debido a la utilización de carbón. En la Tabla 1 se presentan las características físicas y químicas del FA y FCC; la composición química se determinó por fluorescencia de Rayos X y el tamaño de partícula por granulometría láser en un equipo MASTERSIZER 2000 (Malvern Instrument), cabe aclarar que en ambos residuos para disminuir el tamaño de partícula se llevó a cabo un proceso de molienda utilizando un molino de bolas cerámicas. El tiempo de molienda para la ceniza volante fue de 90 minutos y para el FCC de 5 horas. Al analizar los datos reportados en la Tabla 1 se puede apreciar que estos subproductos están formados básicamente por óxidos de silicio y aluminio, siendo la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 1,97 para el FCC y 4,24 para FA. Es de resaltar, que la ceniza volante es tipo F (baja en óxido de calcio), pero contiene un nivel elevado de pérdidas por ignición (LOI) [41]. La solución alcalina o activante utilizada para la producción del geopolímero consistió en una mezcla de silicato de sodio industrial (26,50% de SiO_2 , 7,93% de Na_2O y 65,57% de H_2O), hidróxido de sodio analítico marca MERCK y agua.

Tabla 1.
Composición química y propiedades físicas de la materia prima

Composición química (% en peso)	FCC	FA
SiO_2	51,13	55,78
Al_2O_3	44,16	22,36
Fe_2O_3	0,96	4,63
CaO	0,23	0,81
MgO	0,13	0,57
K_2O	0,09	0,14
TiO_2	0,90	0,10
Pérdidas por ignición, LOI	2,32	15,57
Propiedades físicas		
Densidad (Kg/m^3)	2,63	2,21
Tamaño medio de partícula (μm)	19,35	19,54

Fuente: Los autores

Para la síntesis del geopolímero de FA-100% y FCC-100% se utilizaron relaciones molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 6,0 y 2,4 y $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ de 0,2 y 0,25 respectivamente, parámetros que fueron ajustados con base en la composición química de los materiales de partida y el activante [42,43]. La relación líquido/sólido (l/s) utilizada, donde el líquido se compone del agua externa y el agua contenida en el silicato de sodio y el sólido equivale a los materiales anhídridos es decir el hidróxido de sodio y los sólidos presentes en el silicato, fue de 0,4. Para la preparación de los morteros se utilizó arena de Ottawa con una relación cementante: arena de 1:2,75. Los tiempos y el procedimiento de mezcla se siguieron de acuerdo a las normas técnicas colombianas NTC para morteros de cemento portland. Concluido el proceso de mezcla se procedió a vaciar el mortero en moldes cilíndricos con una dimensión de 60x30 mm. El geopolímero de ceniza volante, FA-100%, se colocó en una cámara climática por 24 horas, bajo condiciones de temperatura (70°C) y humedad relativa (~90%), una vez cumplido el tiempo se desmoldaron los especímenes para ser almacenados en un recipiente sellado con temperatura ambiente y humedad relativa de 90%. El sistema FCC-100%, por el contrario fragua rápidamente y por tanto no requiere energía extra para su endurecimiento, debido a este comportamiento una vez el mortero es vaciado en los moldes estos fueron llevados a una cámara donde permanecieron a temperatura ambiente hasta ser desmoldados (24 horas), posteriormente se almacenaron junto con los especímenes de FA-100%, hasta cumplir el tiempo de ensayo que en este caso fue de 28 días.

2.2. Técnicas Instrumentales y Ensayos

La morfología de las partículas de FA y FCC previamente molidas fueron observadas mediante un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6490LV equipado con un detector OXFORD INSTRUMENTS 7573 INCAPentaFETx3, la observación se hizo bajo una atmósfera de vacío (3×10^{-6} torr). La caracterización mineralógica de los precursores FA y FCC, se llevó a cabo en un Difractómetro de rayos X, marca PanAnalytical X'Pert MRD, equipado con un tubo de cobre emisor de radiación $\text{K}\alpha_1$ a 45-kV, 40-mA, el barrido fue de 4 a 60° 2 θ . La resistencia a compresión del mortero geopolimérico se determinó a una edad de 7 días de curado del material, para ello se utilizó una prensa universal INSTRON 3369 a una velocidad de desplazamiento de 1 mm/min.

Para evaluar la efectividad de la inmovilización, y por ende el grado de toxicidad asociado a los geopolímeros, se realizó el ensayo de lixiviación TCLP sobre los especímenes de mortero curados durante 28 días. Para su aplicación fue necesario disminuir el tamaño de partícula de las muestras, hasta alcanzar unos 10,0 mm de diámetro aproximadamente. A continuación se determinó el fluido extractor, que para efectos del presente estudio correspondió al fluido No. 1, el cual es una solución compuesta de 5,7 ml de ácido acético glacial y 64,3 ml de hidróxido de sodio (1N), diluida a un volumen de 1L con agua destilada.

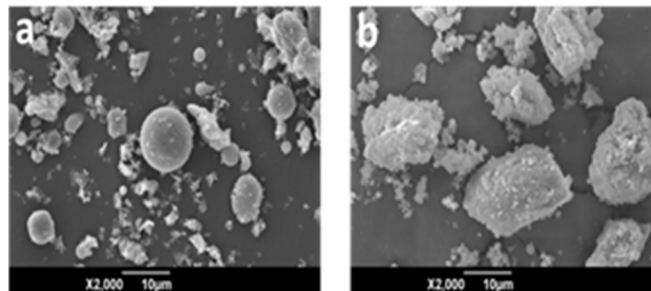


Figura 1. Imágenes tomadas por MEB. a) FA; b) FCC.
Fuente: Los autores

Según lo establecido por la norma EPA (1991), la cantidad de fluido de extracción debe ser de 20 veces el peso de la muestra; razón por la cual se tomaron 12,5 gramos de muestra y 250 ml de fluido extractor, y se colocaron en agitación constante durante un lapso de tiempo de 18 ± 2 horas aproximadamente, bajo una temperatura de $22 \pm 3^\circ \text{C}$. Una vez finalizada la etapa anterior, se realizaron las filtraciones usando un filtro de fibra de vidrio de tamaño efectivo de poro de $0,7 \mu\text{m}$. Finalmente se acidificaron cada uno de los extractos con ácido nítrico hasta alcanzar un pH de 2,0. El líquido extraído (extracto de TCLP) fue analizado por ICP (Plasma de acoplamiento inductivo) siguiendo los lineamientos del método EPA 6010C.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización mineralógica y análisis morfológico de los precursores

En la Fig. 1 (a, b) se muestran las imágenes de FA y FCC, capturadas mediante un microscopio electrónico de barrido (MEB). Tal como se mencionó en el apartado de metodología, las materias primas debido a su tamaño inicial $\sim 100 \mu\text{m}$ fueron molidas en un molino de bolas cerámicas hasta alcanzar un tamaño cercano a $20 \mu\text{m}$ (Tabla 1), por lo tanto las partículas que se visualizan en las microfotografías corresponden al material luego de la molienda, en ambos casos se evidencian partículas fraccionadas y remanencia de partículas esféricas provenientes del material virgen.

En la Fig. 2 se puede apreciar el difractograma de rayos X (DRX) obtenido para los residuos FA (A) y FCC (B). Al analizar la Fig. 2, se encuentra que el FCC reporta como componentes cristalinos un material zeolítico, similar a Na-faujasita (American Mineralogist Crystal Structure Database PDF#0006772; $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$), caolinita (AMCSD PDF#14164; $\text{Al}_2\text{H}_4\text{O}_9\text{Si}_2$), Kyanita (AMCSD PDF#00-011-0046; Al_2SiO_5) y cuarzo SiO_2 ; AMCSD PDF#0000789 [44-46]. Igualmente se aprecia cierto grado de amorficidad en el FCC, a través del levantamiento de la línea base entre 15 y $35 (2\theta)$.

La ceniza volante utilizada en el presente trabajo, a diferencia de otras cenizas volantes utilizadas en la producción de geopolímeros [47], presenta un alto contenido de fase cristalina, representado en cuarzo

(SiO₂; AMSCD PDF#0000789), mullita (2Al₂O₃ SiO₂; AMSCD PDF#126 0001059) y Hematita (Fe₂O₃; AMSCD PDF# 000143); a su vez, el levantamiento de la línea base entre 15 y 35 (2θ) evidencia de forma cualitativa que el material utilizado presenta un bajo contenido de fase amorfa.

3.2. Resistencia mecánica y microestructura del geopolímero

Ambos subproductos se caracterizan por ser de tipo aluminosilicato, la diferencia entre FA y FCC en cuanto a composición se basa en la cantidad de material orgánico presente y la cristalinidad del material, en la ceniza la pérdida por calcinación fue del 15%, porcentaje alto y poco común en precursores geopoliméricos; por otro lado en el FCC este valor fue de tan sólo del 2%. La cristalinidad y el alto contenido de carbón remanente en la FA son factores que afectan directamente la resistencia mecánica del geopolímero de ceniza volante FA-100%, a esto se atribuye la menor resistencia mecánica a compresión del material a 7 días de curado (26 MPa), comparada a la reportada para cenizas volantes por otros investigadores que alcanza valores hasta de 90 MPa [48-50]. El geopolímero basado en FCC-100% reportó una resistencia a compresión de 69 MPa a la misma edad de curado, es decir 2,6 veces superior a FA-100%.

El producto de hidratación en este tipo de sistemas es un aluminosilicato sódico hidratado (N-A- S-H) [51], teniendo en cuenta las microfotografías de la Fig. 3 se observa una mayor formación del gel y homogeneidad de la matriz en el geopolímero de FCC que da lugar a una estructura más densificada, esto se atribuye a la mayor reactividad del FCC. En la microfotografía correspondiente a FA (Fig. 3a) se aprecia falta de cohesión y una mayor porosidad en comparación con la Fig. 3b).

3.3. Ensayo de toxicidad en los geopolímeros

En la Tabla 2 se presenta la composición de metales pesados, tanto del residuo de catalizador FCC como la ceniza volante FA, donde se aprecian diferencias notables entre cada material. En términos generales, el FCC presenta contenidos considerablemente más bajos de metales en comparación con FA, no obstante, existe la excepción para los metales de transición como el V y Ni, cuyos contenidos son superiores para FCC, 4256,7 ppm y 3018 ppm respectivamente. Estos valores son similares a los reportados por otros autores para otros residuos tipo FCC [54]; es de destacar también el elevado contenido en elementos de tierras raras como el lantano, cuya cantidad es 41100 ppm. Por otra parte, el FCC, debido a sus características ya ha sido catalogado como un residuo potencialmente peligroso [56,57], razón por la cual se hace necesario un estudio de tipo ambiental para la aplicación de estos como precursores en materiales geopoliméricos.

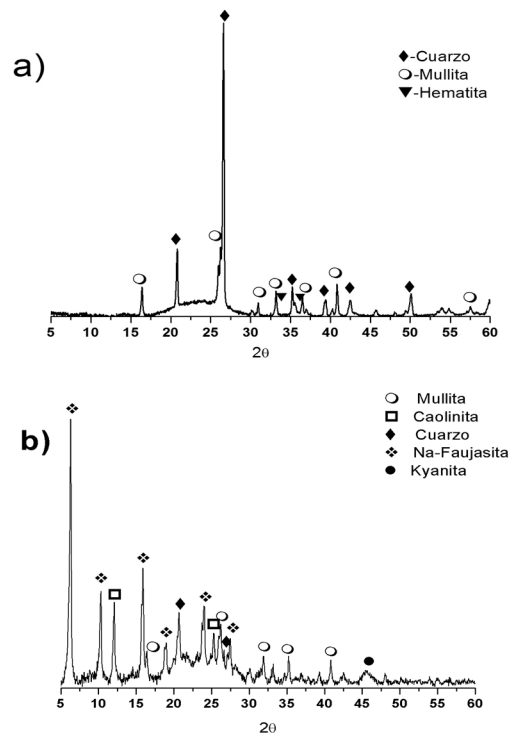


Figura 2. Difractograma de rayos X. a) FA; b) FCC F: Faujasita, K: Caolinita, Q: Cuarzo, M: mullita, H: hematita. Fuente: Los autores.

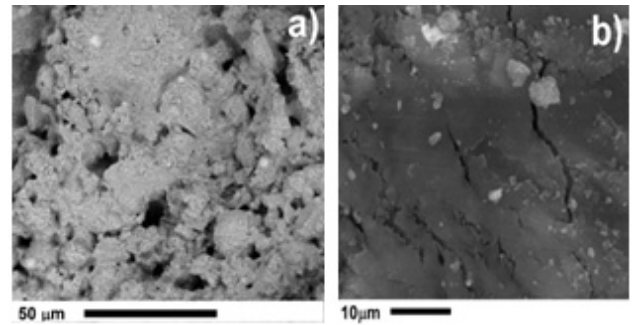


Figura 3. Imagen MEB. a) FA-100%, b) FCC-100%. Fuente: Los autores.

Tabla 2. Composición elemental de metales pesados en las muestras originales.

Metal	FCC (mg/Kg)	FA (mg/Kg)
Zn	92,9	130
Cr	33,73	480
Pb	25	---
As	1,57	30
Cd	5,27	---
Ni	3018	100
V	4256,7	390
Ba	177,73	1090
Sr	60,49	890
Ce	---	160
Zr	---	310
Rb	---	140
Cu	---	110
Y	---	70
Ga	---	40
Nb	---	30
La	41100	---

--- No se encuentra presente
Fuente: Los autores

Tabla 3.
Aplicación de la prueba de TCLP a los geopolímeros con FCC-100% y FA-100%.

Metales	FCC-100%(mg/L)	FA-100%(mg/L)
Zn	1,20	0,25
Cr	<0,01	0,02
Pb	<0,01	0,03
As	0,31	0,13
Cd	<0,007	<0,007
Ni	0,19	<0,02
V	1,71	0,43
Ba	0,39	0,41
Sr	<0,02	0,23
La	**	----

--- No se encuentra presente

** Por debajo del límite de detección

Fuente: Los autores

La Tabla 3 muestra los resultados obtenidos luego de la aplicación de la técnica de TCLP a los geopolímeros basados en FA-100% y FCC-100%. Los resultados aquí presentados permiten observar un contenido en general bajo para los metales pesados analizados, esto indica que probablemente haya ocurrido una adecuada encapsulación en el proceso de geopolimerización

Con el propósito de determinar si las muestras cumplen efectivamente con la normatividad, fue necesario establecer una comparación entre los resultados obtenidos a partir de la aplicación del test TCLP a los geopolímeros y los límites máximos permisibles establecidos por la EPA, los cuales se indican en la Tabla 4. Al contrastar los resultados de la Tabla 3 con las concentraciones máximas permitidas en los lixiviados de TCLP señalados en la Tabla 4, se encuentra que estos están muy por debajo de los límites establecidos, de donde se infiere que si se cumple con la normatividad para encapsulación, y que por lo tanto los residuos han sido inmovilizados eficazmente. Sin embargo, debe anotarse que no hay información disponible en cuanto a los límites máximos permisibles en TCLP, para algunos metales como Zn, Ni, V, La y Sr.

Por lo anterior, y con el propósito de establecer una comparación más estricta, se decidió incluir en el análisis normas con un mayor grado de restricción, para lo cual se tomó como referencia la legislación que regula el agua potable para consumo humano; en la Tabla 5 se presentan los límites máximos permisibles de los metales estudiados para agua de uso doméstico establecido por la legislación de Estados Unidos, la Organización Mundial de la Salud (OMS) y la Unión Europea (UE). Los datos se tomaron de la EPA, la OMS, y la directiva 98/83/EC de Europa [58-60]. Adicional a lo incluido en la Tabla 5, para el caso del Vanadio se tomó como base lo establecido en la legislación alemana con un valor máximo de 0,05 mg/L en aguas superficiales para su potabilización [61].

Según lo anterior, en la Tabla 5 se evidencia que para el As, el nivel de concentración de éste en los lixiviados de los geopolímeros de FCC y FA estuvieron por encima de los límites permisibles a diferencia de lo presentado en la Tabla 4. En el caso del V, que tuvo como soporte la legislación alemana, los dos materiales superan la especificación permitida en la norma. No obstante, lo anteriormente expresado, la técnica de encapsulamiento por geopolimerización fue efectiva para metales como Pb, Cr, Zn, Cd, Ba, y Sr.

Tabla 4.
Máximas concentraciones permitidas en los lixiviados de TCLP (US.EPA).

Metales	Concentración permisible (mg/L)
Zn	----
Cr	5,0
Pb	5,0
As	5,0
Cd	1,0
Ni	----
V	----
Ba	100,0
Sr	----
La	----

---- No hay información disponible

Fuente: Extractada de [39]

Tabla 5.
Límites máximos permisibles de metales pesados para agua de uso doméstico según la EPA, OMS y UNE. Fuente: Los autores.

Límite de concentración (mg/L)	EPA	OMS	UE
Zn	5,00	3,00	----
Cr	0,10	0,05	0,05
Pb	0,015	0,01	0,01
As	0,05	0,01	0,01
Cd	0,005	0,003	0,005
Ni	----	0,02	0,02
Ba	2,00	0,30	----
Sr	4,00	----	----

---- No hay información disponible

Fuente: Extractados de [58-60].

Hubo ciertos elementos que evidenciaron una mejor inmovilización en uno sólo de los residuos, tal es el caso del Pb que se retuvo adecuadamente sólo para el FCC-100%, y el Ni cuya legislación fue cumplida a cabalidad solo por el FA-100% en lo que respecta a lo establecido por la OMS y la UE, sin embargo, aun así podría decirse que hay una efectividad en el tratamiento para estos metales, teniendo en cuenta su bajo contenido tras el ensayo y el alto grado restrictivo de las normas citadas en la Tabla 5.

Por otra parte, en lo que respecta al La, si bien no existe un referente en la normatividad, se puede inferir que en términos generales presentó un buen comportamiento evidenciado en la notable disminución de su contenido inicial (41100 ppm), cuyo valor no alcanzó a ser detectado por el umbral de análisis (<200 ppm).

Los resultados obtenidos en cuanto a las cenizas volantes utilizadas en la presente investigación, tomando en consideración que estas son de baja calidad (alto nivel de material orgánico, representado en la pérdida por ignición y reducida amorfidad), coinciden con lo reportado por diversos autores [1,21-24] quienes tras haber mezclado cenizas (de bajo nivel de inquemados y con mayor contenido de fase amorfa) con activantes alcalinos para fabricar geopolímeros encontraron que la técnica fue efectiva para un cierto número de elementos de interés ambiental (Ba, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Cr), algunos metales como Pb y Cr mostraron un mejor comportamiento comparados a Cd y Cu. No obstante, algunas investigaciones reportan que aquellos elementos presentes como oxianiones (As, Mo, Se, Sb, e incluso Cr), no fueron

bien encapsulados [22], situación que igualmente se presentó en este estudio para As. Respecto al FCC, es de notar que la encapsulación en términos generales fue buena, sin embargo el Ni, V y As excedieron los límites permisibles, esto quizá pueda estar influenciado por sus altos contenidos iniciales, en particular, para el caso de los dos primeros, pues al incrementar su concentración en la matriz puede disminuir su porcentaje de retención. En este caso no es posible contrastar los resultados aquí obtenidos debido a que la utilización del FCC en geopolímeros es limitada y de carácter reciente, por lo cual a la fecha este es el primer estudio relacionado al tema de tipo ambiental. Se puede inferir que la elevada resistencia mecánica del geopolímero basado en FCC es responsable en alto grado de su mejor desempeño en el proceso de inmovilización de los metales, aun estando presentes en cantidades elevadas como es el caso del La.

4. Conclusiones

Los resultados de la caracterización química de los materiales utilizados en el presente estudio indican que las concentraciones iniciales de metales para ambos residuos de FCC y cenizas volantes son apreciables, destacándose los altos niveles de Ni, V y La en el FCC. Sin embargo, una vez estos residuos son activados alcalinamente y avanza el proceso de geopolimerización ocurre un proceso de encapsulación e inmovilización fisicoquímica, donde la mayoría de los contaminantes (Pb, Cr, Zn, Cd, Ba, y Sr) son estabilizados. Esto se comprueba por los bajos niveles de lixiviación que cumplen a cabalidad las normas referentes al agua para consumo humano expedidas por la EPA, la UE y la OMS. Se exceptúan para ambos geopolímeros el V y el As que superaron los límites máximos permisibles.

Cabe resaltar el buen desempeño tanto mecánico (29 MPa a edad de 7 días de curado) como de estabilización de elementos contaminantes del geopolímero basado en ceniza volante; esta materia prima, a diferencia de cenizas volantes reportadas en otros estudios, contiene un alto nivel de material orgánico (15% de pérdidas por ignición) lo cual a nivel industrial es un factor negativo su uso como adición directa al clinker en la industria cementera. Mediante la tecnología de activación alcalina es posible darle una aplicación a este tipo de residuo con resultados técnicos prometedores.

Respecto al geopolímero producido a partir de FCC se destaca su elevado desarrollo resistente, 69 MPa a la misma edad de curado de siete días, es decir 2,6 veces superior a FA-100%. Cabe destacar que a pesar de los elevados contenidos de V y La en el FCC de partida, la geopolimerización estabiliza satisfactoriamente estos metales dado que sus niveles se reducen drásticamente.

Según los resultados de toxicidad y resistencia mecánica obtenidos en esta investigación se puede concluir que la utilización como precursores en la producción de geopolímeros de los subproductos aquí evaluados, FCC y FA, no representa una restricción ambiental y se proponen como materiales cementicios para ser utilizados en el sector de la construcción en Colombia.

5. Agradecimientos

Los autores quieren dar su agradecimiento por el apoyo en el desarrollo del presente estudio a la Universidad del Valle (Cali, Colombia), Universidad Nacional de Colombia, Centro de Excelencia en Nuevos Materiales (CENM), y al Instituto Colombiano para el Desarrollo de la Ciencia y Tecnología “Francisco José de Caldas” (Colciencias) en el marco del proyecto de investigación “GEOCERAM” número de radicación 110652128368. Igualmente se agradece a las Empresas Colombianas Ecopetrol y GENSA por facilitar la materia prima para este estudio.

Referencias

- [1] Xu, J.Z., Zhou, Y.L., Chang, Q. and Qu, H.Q., Study on the factors of affecting the immobilization of heavy metals in fly ash- based geopolymers. *Materials Letters*, 60 (6), pp. 820-822, 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2005.10.019>
- [2] Inyang, H.I. and Bergeson, K.L., Utilization of waste materials in civil engineering construction, in *Proceedings of sessions sponsored by the Materials Engineering Division of the American Society of Civil Engineers in conjunction with the ASCE National Convention*, New York, 1992, pp.343-344.
- [3] Misra, V. and Pandey, S.D., Hazardous waste, impact on health and environment for development of better waste management strategies in future in India. *Environment International*, 31 (3), pp. 417-431, 2005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2004.08.005>
- [4] Christensen, T.H., Kjeldsen, P., Albrechtsen, H. , Heron, G., Nielsen, P. , Bjerg, P.L. and Holm, P.E., Attenuation of landfill leachate pollutants in aquifers. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 24 (2), pp. 119-202, 1994. <http://dx.doi.org/10.1080/10643389409388463>
- [5] Kiss, G. y Encarnación, G., Los productos y los impactos de la descomposición de residuos sólidos Urbanos en los sitios de disposición final. *Gaceta Ecológica*, 79, pp. 39-51, 2006.
- [6] Wiszniowski, J., Robert, D., Gorska, J., Miksch, K. and Weber, J.J., Landfill leachate treatment methods: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 4 (1), pp. 51-61, 2006. <http://dx.doi.org/10.1007/s10311-005-0016-z>
- [7] Boffetta, P. and Nyberg, F., Contribution of environmental factors to cancer risk. *Br Med Bull*, 68, pp. 71-94. 2003. <http://dx.doi.org/10.1093/bmp/ldg023>
- [8] Ferreira, C., Ribeiro, A. and Ottosen, L., Possible applications for municipal solid waste fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 96 (2-3), pp. 201-216, 2003. [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00201-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00201-7)
- [9] Hong, K.J., Tokunaga, S., Ishigami, Y. and Kajuchi T., Extraction of heavy metals from MSW incinerator fly ash using saponins. *Chemosphere*, 41 (3), pp. 345-352, 2000. [C10.1016/S0045-6535\(99\)00489-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00489-0)
- [10] Tateda, M., Ike, M. and Fujita, M.J., Comparative evaluation of processes for heavy metal removal from municipal solid waste incineration fly ash. *Journal of Environmental Science*, 10 (4), pp. 458-465, 1998.
- [11] Wang, Q., Tian, S.L., Wang, Q.H., Huang, Q. and Yang, J., Melting characteristics during the vitrification of MSWI fly ash with a pilot- scale diesel oil furnace. *Journal of Hazardous Materials*, 160 (2-3), pp. 376-381, 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.043>
- [12] Lancellotti, L., Kamseu, E., Michelazzi, M., Barbieri, L., Corradi, A. and Leonelli, C., Chemical stability of geopolymers containing municipal solid waste incinerator fly ash. *Waste Management*, 30 (4), pp. 673-679, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2009.09.032>
- [13] Andini, S., Cioffi, R., Colangelo, F., Greco, T., Montanaro, F. and Santoro, L., Coal fly ash as raw material for the manufacture of geopolymer-based products. *Waste Management*, 28 (2), pp. 416-423, 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2007.02.001>

- [14] Van Jaarsveld, J.G.S., van Deventer, J.S.J. and Schwartzman, A., The potential use of geopolymeric materials to immobilize toxic metals. Part II: Material and leaching characteristics, *Minerals Engineering*, 12 (1), pp.75-91, 1999. [http://dx.doi.org/10.1016/S0892-6875\(98\)00121-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0892-6875(98)00121-6)
- [15] Davidovits, J. Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. *Journal of Thermal Analysis*, 37, pp. 1633-1656, 1991. <http://dx.doi.org/10.1007/BF01912193>
- [16] Phair, J.W. and van Deventer, J.S.J., Effect of silicate activator pH on the leaching and material characteristics of waste-based inorganic polymers. *Minerals Engineering*, 14 (3), pp. 289-304, 2001. [http://dx.doi.org/doi:10.1016/S0892-6875\(01\)00002-4](http://dx.doi.org/doi:10.1016/S0892-6875(01)00002-4)
- [17] Phair, J.W. and van Deventer, J.S.J., Effect of the silicate activator pH on the microstructural characteristics of waste-based geopolymers. *International Journal of Mineral Processing*, 66 (1-4), pp.121-143, 2002. [http://dx.doi.org/10.1016/S0301-7516\(02\)00013-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0301-7516(02)00013-3)
- [18] Xu, H. and van Deventer, J.S.J., The geopolymerisation of aluminosilicate minerals. *International journal of Mineral Processing*, 59 (3), pp. 247-266, 2000. [http://dx.doi.org/10.1016/S0301-7516\(99\)00074-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0301-7516(99)00074-5)
- [19] Xu, H. and van Deventer, J.S.J., Geopolymerisation of multiple minerals. *Minerals Engineering*, 15 (12), pp. 1131-1139, 2002. [http://dx.doi.org/10.1016/S0892-6875\(02\)00255-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0892-6875(02)00255-8)
- [20] Minarikova, M. and Skvara, F., Fixation of heavy metals in geopolymeric materials based on brown coal fly ash, *Ceramics—Silikaty*, 50, pp. 200-207, 2006.
- [21] Álvarez-Ayuso, E., Querol, X., Plana, F., Alastuey, A., Moreno, N., Izquierdo, M., Font, O., Moreno, T., Diez, S., Vazquez, E. and Barra, M., Environmental, physical and structural characterization of geopolymer matrixes synthesized from coal combustion fly ashes. *Journal of Hazardous Materials*, 154, pp. 175-183, 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.008>
- [22] Palomo, A. and Palacios, M., Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilization of hazardous wastes - Part II. Stabilisation of chromium and lead. *Cement and Concrete Research*, 33 (2), pp. 289-295, 2003. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00964-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00964-X)
- [23] Zhang, J., Provis, J.L., Feng, D. and van Deventer, J.S.J., Geopolymers for immobilization of Cr⁶⁺, Cd²⁺, and Pb²⁺. *Journal of Hazardous Materials*, 157 (2-3), pp. 587-598, 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.053>
- [24] Fernandez-Pereira, C., Luna, Y., Querol, X., Antenucci, D. and Vale, J., Waste stabilization / solidification of an electric arc furnace dust using fly ash-based geopolymers. *Fuel*, 88 (7), pp. 1185-1193, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2008.01.021>
- [25] Deja, J.J., Immobilization of Cr⁶⁺, Cd²⁺, Zn²⁺ and Pb²⁺ in alkali-activated slag binders. *Cement Concrete Research*, 32 (12), pp. 1971-1979, 2002. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00904-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00904-3)
- [26] Fernández-Jiménez, A. and Palomo A., Composition and microstructure of alkali activated fly ash mortars. Effect of the activator. *Cement and Concrete Research*, 35 (10), pp. 1984-1992, 2005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.03.003>
- [27] European Coal Combustion Products Association, [on line] ECOBA, 2005. Available at: <http://www.ecoba.com/news/document.html?id=59>
- [28] Ahmaruzzaman, M., A review on the utilization of fly ash, *Progress in Energy and Combustion Science*, 36 (3), pp. 327-363, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.peccs.2009.11.003>
- [29] Sun, D., Stabilization treatment for reutilization of spent refinery catalyst into value-added product, *Energy Sources*, 25 (6), pp. 607-615, 2003. <http://dx.doi.org/10.1080/00908310390195679>
- [30] Nan, S., Hung-Yuan, F., Zong-Huei, C. and Fu-Shung, L., Reuse of waste catalysts from petrochemical industries for cement substitution. *Cement and Concrete Research*, 30 (11), pp. 1773-1783, 2000. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00401-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00401-4)
- [31] Furimsky, E., Spent refinery catalysts: Environment, safety and utilization. *Catalysis Today*, 30 (4), pp. 223-286, 1996. [http://dx.doi.org/10.1016/0920-5861\(96\)00094-6](http://dx.doi.org/10.1016/0920-5861(96)00094-6)
- [32] Velázquez, R., Aplicaciones del catalizador de craqueo catalítico usado (FCC) en la preparación de conglomerados hidráulicos, estudio de sus propiedades puzolánicas, PhD. Tesis, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España, 2002.
- [33] Payá, J., Monzó, J. and Borrachero, M.V., Fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) an excellent mineral by-product for improving early strength development of cements mixtures. *Cement and Concrete Research*, 29 (11), pp. 1773-1779, 1999. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00164-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00164-7)
- [34] Payá, J., Monzó, J. and Borrachero, M.V., Physical, chemical and mechanical properties of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) blended cements. *Cement and Concrete Research*, 31 (1), pp. 57-61, 2001. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00432-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00432-4)
- [35] Payá, J., Monzó, J., Borrachero, M.V. and Velázquez, S., Evaluation of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking residue (FCC). Thermogravimetric analysis studies on FCC-Portland cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 33 (4), pp. 603-609, 2003. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)01026-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(02)01026-8)
- [36] Zornoza, E., Garcés, P., Monzó, J., Borrachero, M.V. and Payá, J., Accelerated carbonation of cement pastes partially substituted with fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R). *Cement and Concrete Composites*, 31, pp. 134-138, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2008.12.008>
- [37] Zornoza, E., Garcés, P., Payá, J. and Climent, M.A., Improvement of the chloride ingress resistance of OPC mortars by using spent cracking catalyst. *Cement and Concrete Research*, 39, pp. 126-139, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.11.006>
- [38] Pacheco, A., Normativa ambiental aplicable a productos de la construcción, PhD Tesis, Universidad Politécnica de Cataluña (UPC), Barcelona, España, 2009.
- [39] U.S., EPA Test Method 1311 (TCLP). Toxicity Characteristic Leaching Procedure, 40 CFR part 261, Appendix II. (EE.UU.): Code of Federal Regulations, Julio 1991.
- [40] Rihm, A., Arrellano, J. y Sancha, A.M., Uso de test de lixiviación para caracterización de residuos del área minera y reflexiones sobre gestión de residuos peligrosos en América Latina. *Memorias Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental*, 26 (AIDIS 98), Lima, Perú, pp. 1-8, 1998.
- [41] ASTM C618 – 12a. Standard specification for fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use as mineral admixture in portland cement concrete, Book of Standards Vol. 04.02, West Conshohocken, Pennsylvania (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 2014.
- [42] Trochez, J., Mejía-de Gutiérrez, R., Rivera, J. and Bernal S., Synthesis of geopolymer from spent FCC: Effect of SiO₂/Al₂O₃ and Na₂O/SiO₂ molar ratios. *Materiales de Construcción*, 65 (317), e046, 2015.
- [43] Mejía, J., Rodríguez, E. and Mejía de Gutiérrez, R., Utilización potencial de una ceniza volante de baja calidad como fuente de aluminosilicatos en la producción de geopolímeros. *Ingeniería y Universidad*, 18 (2), pp. 309-327, 2014. <http://doi:10.11144/Javeriana.IYU18-2.upcv>
- [44] Jung-Hsiu, W., Wu, W. and Hsu, K., The effect of waste oil-cracking catalyst on the compressive strength of cement pastes and mortars. *Cement and Concrete Research*, 33 (2), pp. 245-253, 2003. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)01006-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(02)01006-2)
- [45] Su, N., Chen, Z. and Fang, H., Reuse of spent catalyst as fine aggregate in cement mortar. *Cement and concrete composites*, 23 (1), pp. 111-118, 2001. [http://dx.doi.org/10.1016/S0958-9465\(00\)00074-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0958-9465(00)00074-3)
- [46] Tseng, Y., Huang, Ch. and Hsu, K., The pozzolanic activity of a calcined waste FCC catalyst and its effect on the compressive strength of cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, 32, pp. 782-787, 2005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.04.026>
- [47] Kovalchuk, G., Fernández-Jiménez, A. and Palomo, A., Alkali-activated fly ash. Relationship between mechanical strength gains and initial ash chemistry. *Materiales de Construcción*, 58 (291), pp. 35-52, 2008. <http://dx.doi.org/10.3989/mc.2008.v58.i291.101>
- [48] Komljenović, M., Bašćarević, Z. and Bradić, V., Mechanical and microstructural properties of alkali-activated fly ash geopolymers. *Journal of Hazardous Materials*, 181 (1-3), pp. 35-42, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.064>
- [49] Al Bakri, A.M., Hussin, K., Bnhussain, M., Nizar, K.I., Razak, R. A. and Yahya, Z., Microstructure of different NaOH molarity

- of fly ash-based green polymeric cement. *Journal of Engineering and Technology Research*, 3 (2), pp. 44-49, 2011.
- [50] Temuujin, J., van Riessen, A. and MacKenzie, K.J.D., Preparation and characterization of fly ash based geopolymer mortars. *Construction and Building Materials*, 24 (10), pp. 1906-1910, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.04.012>
- [51] Mejía, J.M., Mejía-de Gutiérrez, R. y Puertas, P., Ceniza de cascarilla de arroz como fuente de sílice en sistemas cementicios de ceniza volante y escoria activados alcalinamente. *Materiales de Construcción*, 63 (311), pp. 361-375, 2013. <http://dx.doi.org/10.3989/mc.2013.04712>
- [52] Chen, C., Gong, W., Lutze, W. and Pegg I.L., Kinetics of fly ash geopolymerization. *Journal of Materials Science*, 46 (9), pp. 3073-3083, 2010. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-010-5186-9>
- [53] Lee, W.K.W. and Van Deventer, J.S.J., Structural reorganization of class F fly ash in alkaline silicate solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 211 (1), pp. 49-66, 2002. [http://dx.doi.org/10.1016/S0927-7757\(02\)00237-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-7757(02)00237-6)
- [54] Sun, D., Li, X., Brungs, M. and Trimm, D., Encapsulation of heavy metals on spent fluid catalytic cracking catalyst, *Water Science and Technology*, 38 (4-5), pp. 211-217, 1998. [http://dx.doi.org/10.1016/S0273-1223\(98\)00530-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0273-1223(98)00530-7)
- [55] Aljoe, W. and Sager J., National Synthesis report on regulations, standards and practices related to the use of coal combustion products. Pittsburgh, PA 15236-0940, 2007, 42 P.
- [56] Treviño, C., New EPA rule will affect spent catalyst management. *Oil & Gas Journal*, 96 (41), pp. 62-64, 1998.
- [57] Rapaport, D., Are spent hydrocracking catalysts listed hazardous wastes?. *Hydrocarbon Processing*, pp. 49-53, 2000.
- [58] U.S. EPA., Handbook for Stabilization/Solidification of Hazardous Wastes. EPA 540-2-86-001. Washington, Environmental Protection Agency, 1986.
- [59] Directrices de la OMS para la calidad del agua potable, [on line] Genova, 1993. [Fecha de consulta 30 de Septiembre de 2012]. Available at: <http://www.aguaessalud.com/directricesOMSaguapotable.html>.
- [60] UE., Estándares Europeos de la calidad del agua potable. Directiva 98/83/EC sobre la calidad del agua destinada al consumo humano. [on line]. [Fecha de consulta 31 de Octubre de 2012]. Available: <http://www.lennotech.es/aplicaciones/potable/normas/estandares-europeos-calidad-agua-potable.Htm#ixzz13C1IJX00>.
- [61] Wirtschafts, U., Verlag-ges., Gas Wasser, U., Daten und Informationen zu Wasserinhaltsstoffen, DVGWSchriftenreihe WASSER. Eschborn, pp. 1985-1988.

Carolina Martínez López, Ingeniera Ambiental y estudiante de Maestría de la Universidad Nacional de Colombia (Sede Palmira). Miembro activo del Grupo de Investigación en Materiales y Medio Ambiente, ha participado en diversos proyectos de investigación en la Universidad Nacional de Colombia, financiados por Colciencias y es coautora de artículos y ponencias en eventos especializados nacionales e internacionales.

J.M. Mejía-Arcila, es Ing. de Materiales y estudiante de Doctorado en Ingeniería área de énfasis en Ingeniería de Materiales de la Universidad del Valle, Colombia. Miembro activo del Grupo de Investigación en Materiales Compuestos, ha participado en diversos proyectos de investigación en la Universidad del Valle, financiados por Colciencias y es coautora de artículos y ponencias en eventos especializados nacionales e internacionales.

J. Torres-Agredo, es Tecnóloga Química e Ing. de Materiales, Dra. en Ingeniería con énfasis en Ingeniería de Materiales. Es Profesora Asociada de la Universidad Nacional de Colombia Sede Palmira, Colombia y Coordinadora del Grupo de Investigación en Materiales y Medio Ambiente. – GIMMA, ha participado en diversos proyectos de investigación relacionados con el uso de puzolanas y manufactura de nuevos materiales, con la Universidad del Valle, Colombia y la Universidad Nacional de Colombia, algunos de los cuales financiados por Colciencias. Autora de artículos en diversas revistas y de ponencias en eventos especializados nacionales e internacionales.

R. Mejía-de Gutiérrez, es Química de la Universidad del Valle, Colombia, con un MSc y Dra en Ciencias Químicas (Materiales) de la Universidad Complutense de Madrid, España. Profesora Titular de la Universidad del Valle, Colombia y Coordinadora de los programas de Maestría y Doctorado en Ingeniería área de énfasis Ingeniería de Materiales. Investigador Senior y directora del grupo de investigación Materiales compuestos – GMC de la Universidad del Valle, Colombia (CENM); es autora de un número apreciable de artículos nacionales e internacionales. Sus líneas de investigación están relacionadas con las temáticas de materiales compuestos, valorización de desechos y subproductos industriales, procesos de activación alcalina y geopolimerización y estudios de durabilidad y corrosión de materiales, en el marco de las cuales ha dirigido tesis doctorales, de maestría y pregrado.



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

SEDE MEDELLÍN

FACULTAD DE MINAS

Área Curricular de Ingeniería
Química e Ingeniería de Petróleos

Oferta de Posgrados

Maestría en Ingeniería - Ingeniería Química
Maestría en Ingeniería - Ingeniería de Petróleos
Doctorado en Ingeniería - Sistemas Energéticos

Mayor información:

E-mail: qcaypet_med@unal.edu.co

Teléfono: (57-4) 425 5317