



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Síntesis de aluminosilicatos amorfos nanoparticulados a partir de residuos mineros para su aplicación como adsorbentes de asfaltenos

Luz Adriana Suárez Suárez

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de ingeniería

Bogotá, Colombia

2022

Síntesis de Aluminosilicatos Amorfos Nanoparticulados a partir de Residuos Mineros para su Aplicación como Adsorbentes de Asfaltenos

Luz Adriana Suárez Suárez

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

Magister en Ingeniería Ambiental

Director:

Hugo Martín Galindo Valbuena

Codirector:

Manuel Alejandro Mayorga Betancourt

Línea de Investigación:

Aprovechamiento de residuos sólidos mineros

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de ingeniería

Bogotá, Colombia

2022

Dedicatoria

Dios, a mis papas Luis Eduardo y Judith, a mi hermano Camilo, a mi sobrino Santiago, a mi prima Daniela Cruz, a mis tíos Alberto, Ana y Edilberto y a la familia Mora Corredor en especial a la Señora Inesita, a Lina Mora y Adriana Mora.

A las personas que donan órganos y salvan vidas

El éxito no es definitivo, el fracaso no es fatídico. Lo que cuenta es el valor para continuar.

Winston Churchill

Agradecimientos

A la UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA por brindarme un espacio para el desarrollo de mis inquietudes académica y científicas.

Al Laboratorio de Ingeniería Química por acogerme en el desarrollo de esta tesis y toda la componente experimental que fue necesario desarrollar.

A mi director Hugo Galindo por su apoyo, ayuda y enseñanzas y a mi codirector Alejandro Mayorga por su constante apoyo y ayuda.

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 microparticulados 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.

Resumen

En este estudio, se sintetizaron aluminosilicatos de finos de cantera (residuos mineros), los cuales fueron utilizados para la adsorción y remoción de asfáltenos. La conversión del residuo se realizó mediante hidrólisis alcalina hidrotérmica, para la producción del silicato donador. Posteriormente se hizo una síntesis de los precipitados de aluminosilicatos amorfos mediante copolimerización con microondas. Estos fueron caracterizados antes y después por técnicas como Difracción de Rayos X, Fluorescencia de Rayos X e Infrarrojo. Los asfáltenos fueron obtenidos de crudos pesados-colombianos mediante el método de precipitación IP 43. Una vez obtenidos, se procedió a construir las isothermas de adsorción, para ello. Una vez ajustados los puntos experimentales se ajustaron al modelo de Langmuir.

Palabras clave: (síntesis, aluminosilicatos, asfáltenos, adsorción, residuos mineros).

Synthesis of nanoparticulate amorphous aluminosilicates from mining residues for their application as asphaltting adsorbents

Abstract

Aluminosilicates from quarry fines (mining waste) were synthesized, used for the adsorption and removal of asphaltenes. The residue conversion carries t by hydrothermal alkaline hydrolysis to produce the donor silicate. Subsequently, a synthesis of the amorphous aluminosilicate precipitates heat by microwave copolymerization. These characterize before and after by techniques such as X-ray Diffraction, X-ray Fluorescence, and Infrared. The asphaltenes were obtained from heavy Colombian crude oils employing the IP 43 precipitation method. It gets that the solids adsorbed and conformed to the Langmuir model.

Keywords: (synthesis, aluminosilicates, asphaltenes, adsorption, mining waste)

Contenido

1. Generalidades	17
1.1 Industria Minera.....	17
1.1.1 Problemática ambiental.....	18
1.1.2 Residuos de mineros.....	19
1.2 Métodos de síntesis de materiales inorgánicos	19
1.2.1 Obtención de materiales zeolíticos a partir de residuos.....	22
1.3 Asfáltenos.....	23
2. Desarrollo experimental	25
2.1 Caracterización del residuo minero	25
2.2 Hidrólisis alcalina hidrotérmica del residuo minero para la producción del silicato donor	26
2.3 Síntesis de los aluminosilicatos amorfos mediante copolimerización con aluminatos.....	27
2.4 Ensayos de adsorción de asfaltenos	28
2.4.1 Separación de los asfáltenos de crudos pesados mediante el método de reflujo con n-heptano	28
2.4.2 Adsorción de los asfáltenos en los aluminosilicatos amorfos	29
3. Resultados	30
3.1 Caracterización del residuo minero rico en óxidos de silicio	30
3.2 Hidrólisis alcalina hidrotérmica del residuo minero para la producción del silicato donor	32
3.3 Síntesis de los aluminosilicatos amorfos mediante copolimerización con aluminatos.....	33
3.4 Adsorción de asfaltenos.....	35
3.4.1 Caracterización de los asfaltenos precipitados	35
3.4.2 Adsorción de los asfaltenos	36
4. Conclusiones	43
Anexos	44
A. Patrones de difracción de rayos X de los materiales amorfos sintetizados.....	44
B. Micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido para el material snc1.	45
C. Rampa de calentamiento del Horno Microondas	46

Lista de figuras

Figura 3-1 Espectros normalizados de difracción de rayos X de las fracciones del sólido microparticulado +140 (a), +170 (b) y +200 (c). Las bandas designadas con la letra Q corresponden a la fase cuarzo del óxido de silicio presente en el material y la letra C a los materiales arcillosos.....	31
Figura 3-2 Asfaltenos recuperados del crudo de petróleo	35
Figura 3-3 Espectro infrarrojo de los asfaltenos.	36
Figura 3-4 Isotherma de adsorción de snc1	40
Figura 3-5 Isotherma de adsorción de snc2.....	40
Figura 3-6 Isotherma de adsorción de snc3.....	41
Figura 3-7 Isotherma de adsorción de snc4.....	41
Figura 3-8 Isotherma de adsorción de snc5.....	41
Figura 3-9 Isotherma de adsorción de snc6.....	42
Figura 3-10 Isotherma de adsorción de snc7.....	42
Figura 0-1 Patrones de difracción de los materiales sintetizados bajo las condiciones reportadas en la Tabla 2-1.....	44
Figura 0-2 Micrografía SEM del material producido en el ensayo snc1 (Tabla 2-1). La micrografía de la izquierda corresponde a electrones secundarios. Puede apreciarse el tamaño de partícula reducido que caracteriza al material amorfo obtenido en esta síntesis intensificada.	45

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1-1. Tipos de roca de cantera	18
Tabla 2-1. Condiciones de la síntesis de los silicatos amorfos	27
Tabla 3-1. Análisis granulométrico por tamizado efectuado a tres muestras del sólido de cantera	30
Tabla 3-2. Fluorescencia de rayos X del material fino de cantera.	32
Tabla 3-3. Conversión del fino de cantera durante la hidrólisis de acuerdo con el tamaño de partícula. Experimentos realizados a 180 °C y tiempos de reacción de 17 horas.	33
Tabla 3-4. Conversión del fino de cantera en función de la temperatura de la hidrólisis alcalina. El tiempo de reacción empleado para estos ensayos fue 17 h.....	33
Tabla 3-5. Identificación por difracción de rayos X de los materiales aluminosilicatos precipitados.	34
Tabla 3-6. Composición de los materiales snc4, snc5 y snc6 mediante fluorescencia de rayos X.	34
Tabla 3-7. Q_s y K_A obtenidos para cada una de las isothermas de Langmuir ajustadas a los datos experimentales.....	37
Tabla 3-8. K_F y $1/n$ obtenidos en el ajuste de los datos experimentales a la isoterma de Freundlich.	38
Tabla 3-9. Tendencias asintóticas de las concentraciones de asfaltenos en la fase sólida para los materiales sintetizados.	39

Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latina

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
C_A	Concentración en equilibrio de los asfáltenos en la solución	mg/L	Ec. 3-1
Q_e	Concentración en equilibrio de los asfáltenos adsorbidos en la fase sólida	mg/g	Ec. 3-1
Q_s	Concentración de saturación de los asfáltenos adsorbidos en la fase sólida	mg/g	Ec. 3-1
N	Medida de la intensidad de la adsorción en la isoterma de Freundlich		Ec. 3-2

Introducción

La minería es un eje de desarrollo para los gobiernos, ya que provee minerales para diversas actividades tales como exportación o desarrollo industrial. Desafortunadamente esta actividad tiene efectos altamente adversos en el medio ambiente tales como la destrucción de corredores biológicos, el deterioro de la calidad del suelo, la pérdida de biodiversidad y la afectación de la calidad del aire (López Juvinao, Torres Ustate, & Moya Camacho, 2020). Una de las problemáticas más sentidas de esta industria es la producción de residuos, la cual se estima entre 20 a 25 mil millones de toneladas a nivel mundial, esto sin contar que se acumulan entre 5 y 7 mil millones de toneladas anualmente especialmente de tamaño fino, el cual está entre 0,74 mm y 0,002 mm (Del, Del, Zamira, & Castro, 2018) (Internacional, 2020). La presencia de estos sólidos ha motivado el desarrollo de proyectos de investigación orientados en el análisis de su estructura, composición y posibles procesos de conversión. De estos residuos finos, los producidos en actividades de molienda en canteras para la obtención de agregado grueso para la construcción son el centro de preocupación debido a su producción creciente e inevitable por su inherente dependencia del sector de la construcción. Estos materiales poseen riqueza estructural y química que pueden ser el sustento del desarrollo de procesos químicos inorgánicos destinados a valorizarlos. Un ejemplo de esta riqueza yace en la presencia abundante de aluminio y silicio, empleados entusiastamente en materiales finales para sectores tales como catálisis, adsorbentes, tratamiento de aguas, generación de energía, etc.

En la sabana de Bogotá la presencia y disposición final de estos finos de cantera se ha constituido en un problema que además de afectar a los ecosistemas terrestres y acuáticos, tiene también repercusiones de salud pública en las zonas pobladas alrededor del sitio de manejo del sólido. Por la escala de producción, el sólido es finalmente dispuesto por apilado a cielo abierto, lo cual sumado a su tamaño de partícula facilitan su dispersión a través de las corrientes de aire y las lluvias. El material disperso aumenta la turbidez y sedimentación en las corrientes naturales de agua y se deposita en los suelos y plantas. Los ecosistemas

afectados por la dispersión y sedimentación del fino presentan aspectos grisáceos y opacos producidos por las capas de fino sedimentados sobre ellos.

Esta problemática y la visión de estos residuos finos de cantera como materias primas, ha promovido en el Departamento de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Nacional sede Bogotá el desarrollo de un proyecto de investigación enfocado en la transformación de estos sólidos en zeolitas, adsorbentes y catalizadores a través de procesos químicos inorgánicos. El proyecto se ha venido consolidando a través de la realización de tesis de maestría y de la financiación por parte de MINCIENCIAS para la adquisición de equipos que permitan investigar los procesos y caracterizar los materiales producidos. Entre los resultados del proyecto ya se cuenta con el desarrollo de procesos intensificados para la síntesis de zeolitas. Además de la reducción de tiempos de síntesis, estos procesos omiten etapas de adecuación del sólido como molienda o destinadas a la eliminación de materiales no deseables como arcillas, materia orgánica y otros minerales en menor proporción. Etapas para la eliminación de este tipo de contaminantes y la molienda son intensivas en el consumo de agua y de energía y por ende restarían viabilidad a los procesos.

Con el fin de diversificar el inventario de materiales de interés tecnológico que pueden obtenerse a partir de los finos de cantera, se propuso este trabajo consistente en sintetizar específicamente aluminosilicatos amorfos e investigar sus propiedades adsorbentes en especies tales como asfaltenos, metales pesados en medios acuosos y otras moléculas orgánicas definidas como contaminantes persistentes. Los materiales amorfos son susceptibles a la sintonización de sus propiedades mediante cambios en proporciones de especies integradas a la estructura del sólido, temperatura de síntesis, proporción de agua en las reacciones, etc. Con el fin de desarrollar la síntesis, se integró al proceso una etapa de hidrólisis alcalina hidrotérmica de los finos de cantera que solubilizara los silicatos para una etapa posterior de condensación con aluminatos.

El tamaño reducido de partícula y la capacidad de adsorción de asfaltenos son aspectos que le brindarían al sólido amorfo aplicaciones en la industria de explotación, recuperación y conversión del petróleo. Los asfaltenos presentes en los crudos son inestables y tienden a formar agregados y precipitarse, dificultando el flujo y manejo del crudo en toda la línea de transporte (Spiecker, Gawrys, & Kilpatrick, 2003). Estos compuestos tiene como

característica ser insolubles en heptano y solubles en tolueno (Trejo, Ancheyta, & Rana, 2009). Los materiales amorfos tienen la capacidad de adsorber asfaltenos, lo cual puede emplearse para estabilizar el crudo, evitando la precipitación, o para definir etapas de eliminación de estas especies. La inspiración para el uso en este caso de los aluminosilicatos amorfos se encontró en investigaciones efectuadas con nanopartículas de WO_3 , NiO , Fe_2O_3 , ZrO_2 , MgO y $CaCO_3$ (Hosseinpour, Khodadadi, Bahramian, & Mortazavi, 2013).

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 titulado *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*.

1. Generalidades

1.1 Industria Minera

Desde comienzos de la humanidad, la minería ha sido una actividad fundamental para el desarrollo industrial y económico. En el mundo han sido extraídas millones de toneladas de minerales tales como cobalto, cobre, calcio y vanadio. Los cuales se emplean en diversos sectores industriales: construcción, ciencias aplicadas y farmacia, entre otros.

Por lo tanto, se siguen obteniendo materiales mediante extracción minera, debido a la demanda del sector industrial y tecnológico; en Quebec ubicada en Canadá, se extrae oro, plata y metales como: zinc, cobre y níquel (Reid, Bécaert, Aubertin, Rosenbaum, & Deschênes, 2009); China, Rusia y Sudáfrica son las principales fuentes de vanadio (Yang et al., 2014); en España, se hace extracción de pirita (FeS_2), (Valente, Grande, de la Torre, Santisteban, & Cerón, 2013). Todos estos materiales extraídos son importantes para la industria.

En Colombia este tipo de industria es importante a nivel económico, ya que su participación en el producto interno bruto PIB esta entre el 2,2 al 2,7% según el Departamento Administrativo Nacional de Estadística DANE. En el país, el 66% de la extracción corresponde a carbón (C), el 21% a materiales metálicos y el 13% a minerales no metálicos (Ortiz, 2013). Esta última es una de las actividades mineras más comunes en los municipios colombianos, siendo una de la que más genera problemas ambientales y sociales a causa de su falta de tecnificación y apoyo del Estado.

La extracción de minerales no metálicos proviene de canteras: 59% son chircales, 24% depósitos aluviales y el 17% arenas de peña (Distrito & Arroyave, 2011). De estas fuentes se obtienen agregados, los cuales son materiales que se utilizan en la construcción. Dentro de sus componentes se encuentran minerales como cuarzo, feldespatos entre otros. Su tamaño determina su uso como se observa en la **Tabla 1-1**.

Tabla 1-1 (Delgado Villanueva & Loayza, 2020) (Peralta & Eduardo, 2011)(Del et al., 2018).

Tabla 1-1. Tipos de roca de cantera

Tipos	Tamaño (mm)
Agregado grueso o grava	76 a 4,76
Agregados finos o arena	4,76 a 0,074
Finos	0,74 a 0,002
Gravilla	19,1 a 4,76
Arenón	9,51 a 0,420
Cascajo Agregado rodado	38,1 a 4,76

Adaptado del autor (Del et al., 2018)

1.1.1 Problemática ambiental

La minería requiere de zonas de almacenamiento, para la disposición tanto de materiales como de residuos (Reid et al., 2009). En esta etapa se afecta el suelo por la pérdida de la cobertura vegetal generando erosión y a su vez contaminación al agua subterránea (Ramos-Arroyo, Prol-Ledesma, & Siebe-Grabach, 2004).

Igualmente, durante la operación de las minas, se afecta el aire, debido a que los procesos en esta industria dispersan material particulado (PM) entre ellos PM10, (10 μm), PM (2,5 μm) y black carbón (0,1 μm). Las minas que realizan estas actividades generan una gran cantidad de contaminantes al agua, al suelo y al aire según la Secretaría de Ambiente de Bogotá. Lo cual ha llevado a fortalecer la regulación ambiental y vigilar más estas industrias.

Las minas no sólo originan una problemática durante su operación, también después de su clausura. Por ejemplo, en Brasil para el 2018 se contabilizaron 1000 minas abandonadas, que generan afectación al aire por el material particulado y al agua por los metales pesados (Duarte et al., 2018). Otro ejemplo son las minas de extracción de hierro abandonadas cerca al mar, ya que al reaccionar con oxígeno disuelto (O_2) producen óxidos de hierro, los cuales impactan los ecosistemas marinos debido a que forman costras en los arrecifes (Kefeni, Msagati, & Mamba, 2017).

1.1.2 Residuos de mineros

Los residuos mineros, que en general son un problema ambiental, pueden ser considerados como materias primas de procesos inorgánicos de síntesis debido a su contenido extenso y diverso en minerales donores de especies metálicas, metaloides, etc. (Duarte et al., 2018). Además de donores, los minerales en el residuo pueden presentar aplicaciones que no requieren ninguna conversión química, solamente procesos de purificación con el fin de eliminar contaminantes adicionados por el manejo final del sólido. El tipo de minerales y la proporción en el residuo dependen de la geología del lugar y la ubicación. En países como España se han realizado estudios en minas abandonadas con el fin de conocer la composición y distribución de los residuos, encontrando Fe, Al y Mg (Valente et al., 2013).

Uno de los elementos presentes en residuos de cantera y minerales es el silicio debido a su abundancia en la corteza terrestre. Entre las formas cristalinas de la sílice están cuarzo, tridimita y cristobalita; en fases minerales el silicio está integrado en feldespatos, micas, zeolitas o talcos; en rocas volcánicas como puzolanas y cenizas (Gonçalves, 2018). Los minerales asociados al Al y Si son especialmente importantes, debido a su aplicación en la industria química como catalizadores y materiales adsorbentes. En países como Corea han estudiado minas abandonadas para determinar concentraciones de Al, encontrándose minerales como: hidrobasalumita ($\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$), jurbanita ($\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) y gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) (Kim, 2015). En la industria, el óxido de aluminio es utilizado para la fabricación de cerámica, pigmentos y producción de ladrillos. Además tiene propiedades como la ductilidad, no se corroe tan fácil, tiene baja conductividad y es amorfo a temperatura ambiente (Souza, Simão, Montedo, Raupp Pereira, & de Oliveira, 2019). Los aluminosilicatos cristalinos también se usan como adsorbentes para retirar metales pesados del agua (Duarte et al., 2018), (Kefeni et al., 2017).

1.2 Métodos de síntesis de materiales inorgánicos

La síntesis de materiales inorgánicos ha desarrollado diferentes métodos entre los cuales se encuentran precipitación, sol-gel, hidrotérmico, solvotérmico, cerámico, etc. Realmente no existe una frontera muy definida entre estos métodos de síntesis y algunos incorporan

etapas o reacciones que están presentes en los otros. Para algunos de estos métodos la diferencia real está solamente en el precursor que se emplea. El método de precipitación emplea soluciones acuosas de sales metálicas para la síntesis de los materiales; las reacciones de este método son de hidrólisis y condensación y presentan cinéticas elevadas a tal punto que se presentan problemas de mezclado entre las soluciones de los precursores y los agentes precipitantes u oxidantes.

El método sol-gel también integra reacciones de hidrólisis y condensación de precursores metalorgánicos. La mayoría de estos precursores son extremadamente sensibles al agua, incluso la presente en el aire, por lo que requieren de equipos adecuados para prevenir el deterioro del precursor y el desarrollo de las reacciones de síntesis en ambientes ajenos a esta. El costo de los precursores metalorgánicos y el manejo de solventes y moléculas orgánicas es uno de los inconvenientes de este método.

El método cerámico consiste en la mezcla física de polvos, mayormente óxidos, y su posterior tratamiento térmico para la producción del material de interés. Es un método intensivo en el consumo de energía ya que demanda temperatura elevada. El mezclado en este método es especialmente crítico dada su necesidad de alcanzar homogeneidad. El mezclado ha sido efectuado mediante dispersión en agua de los polvos; sin embargo, la eliminación posterior del agua representa consumo adicional de energía. En este método, la formación de los materiales se presenta a través de procesos difusivos de los elementos en la red cristalinas de los polvos mezclados.

Los métodos hidrotérmico y solvotérmico tienen el mismo principio que el método de precipitación. Estos métodos emplean temperaturas elevadas para acompañar la precipitación con reacciones de redisolución, reprecipitación y recristalización y modificar el nivel de saturación de especies en el medio líquido de reacción. Desafortunadamente, el uso de temperaturas altas conduce a la necesidad de emplear equipos para el manejo de las presiones elevadas que se requieren para mantener el solvente de la reacción en fase líquida.

El método de precipitación ha sido empleando para la síntesis de sílice amorfa a través del uso de ácidos inorgánicos. Este método también se ha empleado para obtener hidróxidos

de aluminio a partir de cloruro de aluminio (AlCl_3) en solución acuosa; hidróxido de amonio NH_4OH o NaOH siendo agentes precipitantes. El óxido se obtiene finalmente mediante calcinación, produciendo materiales como γ -alúmina (Adans et al., 2016). Sol-gel también se ha empleado para obtener sílice y alúmina a través de las reacciones de hidrólisis y condensación sol-gel de alcóxidos de silicio y aluminio (Gonçalves, 2018). Cabe notar que es importante controlar las propiedades del material amorfo obtenido para su aplicación; por lo tanto es importante manejar parámetros de la síntesis tales como la proporción del agente precipitante, la temperatura, etc. (Quang et al., 2012).

La síntesis de un material debe de considerar además de los precursores la forma de suministrar la energía para las reacciones o para el secado. En general, la energía para las reacciones se ha entregado por convección, llevando a gradientes de temperatura pronunciados en el medio de reacción y por lo tanto a problemas de reproducibilidad o de homogeneidad de propiedades del material final. Debido a estos inconvenientes del calentamiento convencional, se ha venido investigado sobre el uso de microondas para la activación de las reacciones; estas han mostrado calentamientos homogéneos y distribuciones más uniformes de propiedades de los materiales obtenidos. Referencias sobre el secado de sílice amorfa han reportado el uso de tres técnicas de secado del material luego de finalizada la síntesis y recuperado el sólido: secado en horno (OD), secado por microondas (MD) y secado por pulverización (SD). El MD fue el que presentó mejor comportamiento debido al calentamiento uniforme derivado del mecanismo por el cual las microondas calientan y que consiste en vibraciones moleculares al paso de los campos electromagnéticos a través del medio húmedo (Sarawade, Kim, Hilonga, Quang, & Kim, 2011).

La preparación de alúminas depende de variables como la temperatura y el tiempo de envejecimiento (Sayehi, Tounsi, Garbarino, Riani, & Busca, 2020). Teniendo en cuenta la importancia de este material, una nueva ruta de procesamiento fue desarrollada; primero se obtiene bohemita ($\gamma\text{-AlOOH}$) por sol-gel y después se calcina el sólido para obtener alúmina. La transformación de este proceso se siguió por termogravimetría con el fin de estudiar la evolución térmica del material (López-Delgado, Fillali, Jiménez, & López-Andrés, 2012).

Finalmente, las zeolitas son destacadas en los procesos de síntesis de materiales inorgánicos. La síntesis de zeolitas involucra procesos hidrotérmicos de un precipitado tipo gel producido al contacto de los precursores moleculares. El gel también ha sido producido mediante las reacciones sol-gel. En general la mezcla de los precursores, agente director de estructura y agua presenta cambios durante el tratamiento hidrotérmico, llevando a la estructura cristalina buscada de acuerdo con las proporciones de los componentes de la síntesis, la temperatura, el tiempo de reacción y una etapa adicional denominada envejecimiento o maduración del gel; esta etapa se efectúa previo al tratamiento hipotérmico que también se denomina cristalización.(Sayehi et al., 2020).

1.2.1 Obtención de materiales zeolíticos a partir de residuos

Un ejemplo del uso de residuos no mineros en la síntesis de materiales con valor y aplicaciones tecnológicas relevantes es el de la síntesis de zeolitas a partir de cenizas volantes producidas en la generación de energía en las termoeléctricas. Zeolitas Na-A y X han sido sintetizadas con estos residuos mediante un método denominado fusión alcalina. Otro método se basó en la solubilización de los silicatos de la ceniza mediante su dispersión en una solución de NaOH a 85 °C por 18 horas; posterior a la disolución se adicionó NaAl₂ para controlar la relación molar SiO₂ y Al₂O₃. El envejecimiento de la solución a 85°C por 24 horas fue la etapa final de la síntesis, que llevó a un precipitado blanco (Tanaka & Fujii, 2009).

En otros estudios, se utilizó hidrotratamiento para sintetizar Na-P1 de ceniza volante, empleando temperaturas entre 100 y 160 °C, 12 a 48 horas para los tiempos de reacción y relación molar H₂O:SiO₂ entre 0 y 0,049; las mejores condiciones fueron de 48 horas y 140 °C (Musyoka, Petrik, Gitari, Balfour, & Hums, 2012).

Investigaciones realizadas permiten confirmar que no solo las rutas de síntesis de las zeolitas son importantes, también ejerce efecto crítico en el tipo de material final obtenido el mezclado gobernado por los parámetros agitación y tipo de agitador (Tanaka & Fujii, 2009); en los hidrotratamientos, la relación molar H₂O:SiO₂ y el grado de hidratación juegan un papel importante en la simetría (Musyoka et al., 2012). En otros estudios se fusionó

ceniza volante con una base a 90°C, seguidamente se hizo hidrotreamiento y por último se sustituyó agua por una solución alcalina, mejorando así la cristalización (Deng & Ge, 2015).

1.3 Asfáltenos

Los asfaltenos son sustancias complejas compuestas por anillos aromáticos, cadenas alifáticas y grupos funcionales orgánicos. Los asfaltenos presentan una organización jerárquica consistente en moléculas, que se asocian para producir agregados mostrando diferentes grados de asociación molecular. Debido a la asociación molecular entre estos, el tamaño de los asfaltenos puede cambiar entre 2 a 5 nm y la masa molar oscilar entre 750 y 5000 g/mol (Mullins, 2011). Los asfaltenos presentan una estructura compacta e incorporan elementos como C, O, S, V, Ni, Si, y P (Trejo et al., 2009).

Se han hecho estudios para evaluar el efecto de los heteroátomos, ya que la adsorción de los asfaltenos depende de la distribución de los mismos en la superficie, encontrando que éstos contienen restos polares (grupos funcionales: piridínicos, pirrólicos, fenólicos, carboxílicos y quinólicos) que influyen significativamente en la adsorción superficial (Bai et al., 2019). También se han hecho investigaciones en donde se han planteado dos patrones de adsorción de asfaltenos: Uno, cuando el monómero de asfaltenos es adsorbido en la superficie, formado gradualmente una multicapa de estructura apilada; y otro, en donde el asfaltano forma un monómero grande que debido a la interacción del anillo poliaromático es capturado por la superficie de nanopartículas (Hong et al., 2022).

La naturaleza fisicoquímica de los asfaltenos hace difícil de dilucidar un mecanismo de adsorción, ya que aun cuando los modelos de Langmuir y Freundlich son limitados y pueden tener cierta aproximación al comportamiento observado, éste debe ser más estudiado principalmente a partir de investigaciones acerca del tipo de interacciones (Mullins, 2010). Aunque estudios recientes muestran que las isothermas de adsorción tienen un comportamiento de acuerdo al tipo y naturaleza de las nanopartículas analizadas, por ejemplo, Freundlich es más adecuado para SiO₂, mientras que modelos como Jovanovich se ajusta mejor a nanopartículas de Al₂O₃ y MgO (Shojaei, Miri, Bazyari, & Thompson, 2022).

Los asfaltenos presentan una estructura anfífila promotora de procesos de nucleación durante la formación de los agregados. La presencia de asfaltenos en crudos pesados es la fuente de problemas de diversa índole. La precipitación de los asfaltenos en las superficies de las rocas de los yacimientos, en las tuberías y en equipos del proceso de refinación del crudo lleva a la formación de depósitos que obstaculizan la recuperación, el flujo y la conversión. Incluso, los asfaltenos pueden depositarse en la superficie de los catalizadores empleados en el mejoramiento de crudos, llevando a su desactivación. El carácter anfífilo de los asfaltenos es también factor de estabilización de emulsiones indeseables de agua en aceite, dificultando la separación del crudo. Los asfaltenos son insolubles en parafinas de bajo peso molecular tales como n-heptano, n-hexano y n-pentano y solubles en compuestos aromáticos como tolueno. Esta diferencia en solubilidades se emplea para su recuperación del petróleo y para su caracterización y cuantificación.

Con el fin de mitigar los problemas del procesamiento de crudos producidos por los asfaltenos se han desarrollado investigaciones que se enfocan en la adsorción u oxidación de estos materiales empleando materiales tales como sílice, caolinita, arcillas y óxidos metálicos (Shayan & Mirzayi, 2015) (Hosseinpour et al., 2013); sin embargo, ningún estudio conocido hasta el momento ha reportado el uso de aluminosilicatos amorfos para desempeñar esta función de adsorción.

2. Desarrollo experimental

La conversión de los residuos mineros microparticulados en aluminosilicatos amorfos adsorbentes se investigó a través de un proceso integrado por dos etapas. La primera etapa consistió en la producción del donador de silicatos a partir del residuo minero y la segunda etapa abarcó la copolimerización de los silicatos con aluminatos para producir el aluminosilicato amorfo. Antes de describir los procesos de síntesis del donador de silicatos y la copolimerización, se presentará la caracterización completa del residuo minero que se empleó como fuente de los silicatos solubles.

2.1 Caracterización del residuo minero

Los residuos mineros empleados en esta tesis provinieron de canteras, ubicadas en la sabana de Bogotá, destinadas a la obtención de agregados para la industria de la construcción. El proceso de producción de los agregados emplea molienda de la roca de cantera para obtener el material adecuado para la construcción con una distribución de tamaño de partícula entre 7,6 cm a 4,76 mm (norma NTC 77, tamices 35 y 4). En esta molienda también se produce un sólido particulado con tamaño inferior al de la norma; este material se denomina el fino de cantera y constituye un residuo del proceso ya que no presenta aplicación en la industria de la construcción debido a su tamaño de partícula.

El fino de cantera empleado para las síntesis de esta tesis fue caracterizado mediante Difracción de Rayos X, Fluorescencia de Rayos X y Distribución de Tamaño de Partícula. La Difracción de Rayos X se efectuó en un equipo Panalytical Xpert-pro, equipado con un ánodo de cobre y radiación $K\alpha$ de 1,540598 nm, voltaje 45 kV y 40 mA. Esta caracterización fue realizada a las fracciones del sólido retenidas en las mallas Tyler 140, 170 y 200. La difracción se efectuó con el fin de identificar los minerales presentes en el material de cantera mediante comparación con patrones disponibles en la literatura. La composición química semicuantitativa del sólido se determinó mediante fluorescencia de rayos X efectuada con el método de la pastilla en el equipo MagixPro PW - 2440 Philips, que cuenta

con una sensibilidad de 200 ppm (0,02%) en la detección de elementos metálicos. El análisis por tamizado se empleó para determinar la distribución del tamaño de partícula; este estudio se efectuó siguiendo la norma NTC 77 del 2007 y empleando la serie de tamices Tyler 70, 100, 120, 140, 170 y 200. Tres regiones de un apilamiento del material fueron evaluadas mediante la distribución de tamaño de partícula.

2.2 Hidrólisis alcalina hidrotérmica del residuo minero para la producción del silicato donor

Soluciones acuosas de hidróxido de sodio fueron empleadas para efectuar las reacciones de hidrólisis, que permitieron depolimerizar las especies de silicio contenidas en el sólido y llevarlas a la fase líquida. 1,2 g fino/g NaOH y 5,8 mL de agua/g fino fueron las proporciones empleadas para los componentes del medio de reacción de esta etapa. Las fracciones -70 +100, -100+120 y -120+140 fueron empleadas para evaluar el efecto del tamaño de partícula en la etapa hidrólisis debido a la naturaleza heterogénea de estas reacciones; 180 °C y tiempos de reacción de 17 horas fueron empleadas para estas mediciones. En esta parte del desarrollo experimental también se evaluaron las conversiones a las temperaturas 150 y 180 °C empleando la fracción del material -70+270 y las mismas relaciones, temperatura y tiempo comentados previamente.

La solución de silicatos donores producidos con la fracción -70+270 fue caracterizada mediante la medición del contenido de sólidos calentando hasta 1000 °C. Además de los sólidos, también se determinó la relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$; la determinación gravimétrica de la sílice se efectuó mediante gravimetría, precipitando la sílice mediante neutralización del silicato con HCl 1 N. El sólido precipitado se lavó con agua desionizada y calentó hasta 700 °C con el fin de eliminar agua de estructura. El contenido de Na_2O se obtuvo mediante titulación volumétrica de una muestra del silicato con una solución de ácido clorhídrico de concentración 0,2 N. Rojo de metilo en una solución etanol-agua se empleó como indicador. En el procedimiento una muestra del silicato de 2 mL se lleva a 50 mL con agua destilada; esta disolución se titula con la previa adición de unas gotas del indicador. La titulación procede hasta el viraje de color desde amarillo a rojo, indicando el final de la titulación.

2.3 Síntesis de los aluminosilicatos amorfos mediante copolimerización con aluminatos

La síntesis de los aluminosilicatos amorfos abarcó la copolimerización de los silicatos, producidos en la etapa de hidrólisis, y los aluminatos producidos *in situ* durante el mezclado de los silicatos con soluciones acuosas de nitrato de aluminio. Los experimentos efectuados emplearon tanto calentamiento con microondas como calentamiento convencional.

Para el caso de microondas, la potencia del horno microondas para 65°C durante 2 h y 22 min, osciló prácticamente entre 14 y 60 W, con un valor medio de 36,83 W y un máximo de 140 W al inicio; los 22 min adicionales al comienzo corresponden a la rampa para llegar a la temperatura deseada de 65°C. Mientras que para 90°C, también durante 41 min, la potencia varió prácticamente entre 21 y 80 W, con una media de 97,56 W y un máximo de 320 W en el arranque; la temperatura objetivo se alcanzó a los 21 min de iniciar el calentamiento, que es un tiempo adicional al deseado de 20 min. Los detalles de las curvas operatorias de evolución para temperatura y potencia se pueden ver en el Anexo C.

Adicionalmente, en algunos de los ensayos se adicionaron soluciones acuosas de hidróxido de sodio y agua y se empleó una etapa previa de maduración al tratamiento térmico del medio de reacción. Los reactivos nitrato de aluminio noahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e hidróxido de sodio en perlas fueron calidad para síntesis. Las concentraciones de las soluciones acuosas del nitrato de aluminio y del hidróxido de sodio fueron 0,53 M y 7,5 N, respectivamente. Las relaciones en volumen de los componentes de la síntesis y la forma de calentamiento se reportan en la **Tabla 2-1**.

Tabla 2-1. Condiciones de la síntesis de los silicatos amorfos

Ensayo	$V_{\text{S-Al}}/V_{\text{Si}}$	$V_{\text{S-NaOH}}/V_{\text{Si}}$	$V_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{Si}}$	Maduración (h)	Tratamiento térmico		
					t (min)	T (°C)	Calentamiento
snc1	6,3	2	0,0	0	240	65	microondas
snc2	0,6	0	0,0	0	20	90	microondas
snc3	5,1	1	1,3	14	120	65	microondas
snc4	6,2	2	1,6	14	120	65	microondas
snc5	5,1	1	1,3	14	180	65	microondas
snc6	3,4	1	0,0	0	600	90	convectivo
snc7	6,3	1	0,0	0	600	90	convectivo

En la **Tabla 2-1** V_{S-Al}/V_{Si} describe la relación en volumen de las soluciones aportantes de aluminio y de silicio, V_{S-NaOH}/V_{Si} la relación para las soluciones de hidróxido de sodio y de silicatos y V_{H_2O}/V_{Si} la relación correspondiente para el agua adicionada. Mientras que t , representa tiempo y T , temperatura. La sigla “snc” significa *sólido no cristalino*.

Al finalizar el tiempo de síntesis, el sólido producido es recuperado mediante centrifugación y lavado cinco veces empleando agua destilada y centrifugación. El sólido es finalmente secado a 90 °C por dos días.

Los aluminosilicatos precipitados se caracterizaron mediante difracción de rayos X con el fin de determinar su estructura amorfa. Fluorescencia de Rayos X y microscopía electrónica de barrido se efectuaron a algunos de estos sólidos. Las condiciones de los análisis y equipos de difracción y fluorescencia corresponden a lo descrito previamente.

2.4 Ensayos de adsorción de asfaltenos

Los aluminosilicatos sintetizados fueron evaluados en la adsorción de asfaltenos solubles en tolueno. Los asfaltenos fueron obtenidos de crudos colombianos mediante procedimientos que se explican a continuación.

2.4.1 Separación de los asfáltenos de crudos pesados mediante el método de reflujo con n-heptano

La recuperación de los asfaltenos a partir de crudos de petróleo se efectuó mediante el método de precipitación con n-heptano. La *American Society for Testing and Materials* (ASTM) establece normas para la extracción de asfáltenos como la IP 143-77 y la ASTM D 3279, donde se requiere como agente precipitante n-heptano, calentamiento y reflujo. De acuerdo con esta norma 100 mL de n-heptano se emplean para la precipitación de los asfaltenos presentes en un gramo del crudo. La mezcla de crudo y n-heptano se lleva a reflujo por una hora, al final de la cual la mezcla se deja en reposo-maduración durante 24 horas. Luego de las 24 horas, los asfaltenos se recuperan mediante filtración y se lavan varias veces con n-heptano para eliminar especies remanentes del crudo. Los asfaltenos son secados a 100 °C. Los asfaltenos recuperados del crudo colombiano fueron

caracterizados mediante espectroscopía infrarroja de Fourier efectuada en un equipo Prestige IR 21 marca Shimadzu.

2.4.2 Adsorción de los asfáltenos en los aluminosilicatos amorfos

Se construyeron isotermas de adsorción para estudiar la adsorción de asfáltenos en los aluminosilicatos amorfos. Para esto se prepararon soluciones de asfáltenos en tolueno en las cuales se dispersó el sólido adsorbente. En este trabajo se prepararon siempre para los ensayos soluciones con concentraciones iniciales de 800 ppm en tolueno, que se emplearon para efectuar curvas de calibración en forma inmediata para evitar la presencia de agregados en el equipo de espectrofotómetro de UV VIS. Las soluciones de 800 ppm eran posteriormente centrifugadas para retirar el material agregado y estas soluciones sobrenadantes fueron las empleadas para determinar los puntos de la isoterma de adsorción. Usualmente las soluciones remanentes luego de la centrifugación mostraron estabilidad por el tiempo de adsorción; esta estabilidad se siguió con un ensayo sin la presencia de sólido acompañando a los puntos de medición.

La concentración de asfaltenos en la solución remanente empleada en los ensayos casi siempre estuvo alrededor de los 440 ppm. Los puntos de la isoterma experimental fueron determinados dispersando las cantidades del sólido descritas a continuación en 10 mL de la solución remanente de asfaltenos: 0,22; 0,18; 0,14; 0,1; 0,07; 0,04; 0,03; 0,02; 0,015 y 0,01 g. Las dispersiones del sólido en las soluciones de asfáltenos se dejaron en agitación continua durante 15 horas. La medición de las concentraciones de asfaltenos se efectuaron en un equipo de espectroscopía UV-VIS Shimadzu UV-3600 plus con celda convencional de cuarzo. Las curvas de calibración siempre se efectuaron con soluciones frescas. La longitud de onda 876 nm se escogió para la medición debido a que desplegó linealidad y reproducibilidad para el intervalo de concentraciones trabajado. Un balance de materia sencillo permitió determinar la cantidad de asfaltenos adsorbidos en los sólidos.

3. Resultados

3.1 Caracterización del residuo minero rico en óxidos de silicio

La **Tabla 3-1** abajo presenta los resultados del análisis granulométrico que se efectuó en las tres zonas del apilamiento del fino de cantera. La apreciación de los datos en esta tabla muestra un material mayormente poblado por partículas con tamaños malla 100, 120 y 140. Esta presencia es reproducible en las tres partes evaluadas del apilamiento. También se presenta una gran proporción de material para el tamaño inferior a malla 200.

Tabla 3-1. Análisis granulométrico por tamizado efectuado a tres muestras del sólido de cantera

Malla	Muestra 1			Muestra 2			Muestra 3		
	Masa retenida (g)	% Retenido	% Retenido acumulado	Masa retenida (g)	% Retenido	% Retenido acumulado	Masa retenida (g)	% Retenido	% Retenido acumulado
+70	23,4	4,7	4,7	47,3	9,5	9,5	33,0	6,6	6,6
-70 +100	149,4	29,9	34,6	138,4	27,7	37,1	137,1	27,4	34,0
-100 +120	76,0	15,2	49,8	80,8	16,2	53,3	81,9	16,4	50,4
-120 +140	70,7	14,1	63,9	70,8	14,2	67,5	70,4	14,1	64,5
-140 +170	50,3	10,1	74,0	49,2	9,8	77,3	45,6	9,1	73,6
-170 +200	42,9	8,6	82,5	36,5	7,3	84,6	48,0	9,6	83,2
-200	85,0	17,0	99,5	75,3	15,1	99,7	79,7	15,9	99,1
Total	497,7	99,54		498,3	99,66		495,7	99,14	

La **Figura 3-1**. Espectros normalizados de difracción de rayos X de las fracciones del sólido microparticulado +140 (a), +170 (b) y +200 (c). Las bandas designadas con la letra Q corresponden a la fase cuarzo del óxido de silicio presente en el material y la letra C a los materiales arcillosos. presenta los resultados de la caracterización por difracción de rayos X para las tres fracciones del material +140, +170 y +200; los patrones de difracción fueron adquiridos para 2θ entre 5 y 60

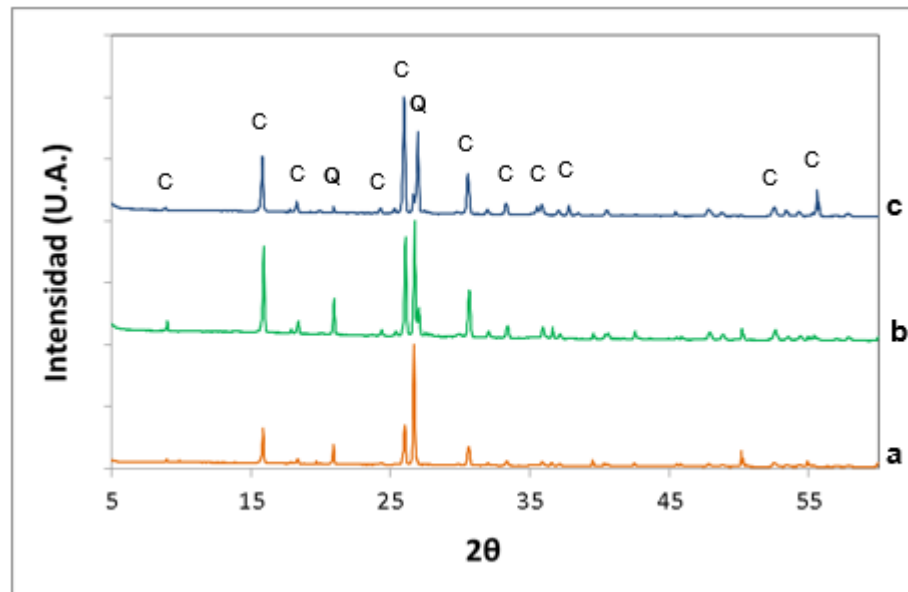


Figura 3-1. Espectros normalizados de difracción de rayos X de las fracciones del sólido microparticulado +140 (a), +170 (b) y +200 (c). Las bandas designadas con la letra Q corresponden a la fase cuarzo del óxido de silicio presente en el material y la letra C a los materiales arcillosos.

Las bandas presentes en los tres patrones de difracción, desplegados en la **Figura 3-1**, permiten apreciar la presencia de cuarzo y de material arcilloso en las tres fracciones analizadas; sin embargo, puede verse que la proporción de cuarzo presente disminuye con el tamaño de partícula, mostrando un enriquecimiento del sólido con las arcillas presentes. Este resultado se debe a que el cuarzo presente en el sólido investigado en este proyecto proviene de la molienda de la roca durante la producción del agregado grueso, mientras que las arcillas provienen de los suelos afectados por la explotación de la cantera.

La **Tabla 3-2** presenta la composición química medida mediante fluorescencia de rayos X. La tabla muestra un material rico en silicio que se encuentra incorporado principalmente en

el cuarzo presente en el fino de cantera. El aluminio presente forma parte de los materiales arcillosos arrastrados en los sólidos de interés.

Tabla 3-2. Fluorescencia de rayos X del material fino de cantera.

Elemento	Fino de cantera %
SiO ₂	91,004
Al ₂ O ₃	5,396
Fe ₂ O ₃	1,286
P ₂ O ₅	0,577
K ₂ O	0,511
TiO ₂	0,487
CaO	0,278
MgO	0,102

3.2 Hidrólisis alcalina hidrotérmica del residuo minero para la producción del silicato donor

La hidrólisis hidrotérmica del fino de cantera condujo a la formación de un líquido rojizo debido a la presencia de especies de hierro arrastradas al seno de la fase líquida. Pese a la presencia de estas especies no se efectuaron tratamientos preliminares del sólido de cantera para retirar los donores de hierro por el costo de estos tratamientos de lavado y lixiviación ácida.

La **Tabla 3-3** muestra los resultados de la conversión del material durante la hidrólisis de acuerdo con el tamaño de partícula. Los datos de conversión muestran no sensibilidad de la hidrólisis a este factor en los intervalos evaluados, descartando, por lo tanto, la necesidad de operaciones de molienda para la realización de esta reacción heterogénea. La **Tabla 3-4** muestra la conversión para las temperaturas 150 y 180 °C. En este caso la temperatura baja llevó a una reducción apreciable de la conversión, lo que significó la adopción de 180 °C como la temperatura final de la síntesis del donor silicatos para la reacción de precipitación del aluminosilicato amorfo.

Tabla 3-3. Conversión del fino de cantera durante la hidrólisis de acuerdo con el tamaño de partícula. Experimentos realizados a 180 °C y tiempos de reacción de 17 horas.

Tamaño de partícula	Conversión del residuo minero sólido (%)	
	Ensayo 1	Ensayo 2
-70+100	75,4	73,7
-100+120	75,0	72,0
-120+140	74,8	73,0

Tabla 3-4. Conversión del fino de cantera en función de la temperatura de la hidrólisis alcalina. El tiempo de reacción empleado para estos ensayos fue 17 h.

Temperatura de la hidrólisis (°C)	150	180
% de conversión del sólido minero	42,3	76,3

El análisis efectuado a la solución obtenida en la hidrólisis del fino de cantera mostró una proporción de sólidos del 26% en peso. La concentración de SiO₂ en peso fue 12,11% y la de Na₂O fue 10,66%; estas dos magnitudes llevaron a un silicato con una relación SiO₂/Na₂O de 1,2.

3.3 Síntesis de los aluminosilicatos amorfos mediante copolimerización con aluminatos

La caracterización por difracción de rayos X de los aluminosilicatos producidos en las síntesis reportadas en la **Tabla 2-1** se presenta en la

Tabla 3-5. Los patrones de difracción de rayos X de los 7 materiales sintetizados se reportan en el Anexo A. Estos patrones de difracción no presentan ninguna banda de

difracción, lo que es característico de los materiales amorfos y confirma la síntesis de los sólidos con ausencia de estructura cristalina.

Tabla 3-5. Identificación por difracción de rayos X de los materiales aluminosilicatos precipitados.

Ensayo	Tipo de material sintetizado
snc1	Amorfo
snc2	Amorfo
snc3	Amorfo
snc4	Amorfo
snc5	Amorfo
snc6	Amorfo
snc7	Amorfo

La **Tabla 3-6** presenta la composición de los materiales sintetizados snc4, snc5 y snc6 medida mediante fluorescencia de rayos X. Los tres materiales caracterizados por esta técnica muestran contenidos similares de silicio. En general todos los materiales presentan presencia similar de aluminio.

Tabla 3-6. Composición de los materiales snc4, snc5 y snc6 mediante fluorescencia de rayos X.

% en peso	Material sintetizado		
	snc4	snc5	snc6
SiO ₂	38,22	42,78	39,49
Na ₂ O	32,30	24,90	30,42
Al ₂ O ₃	29,30	32,13	29,83
Fe ₂ O ₃	0,11	0,11	0,16

K ₂ O	0,04	0,04	0,05
CaO	0,03	0,04	0,02

La micrografía, obtenida mediante microscopía electrónica de barrido, del material snc1 se presenta en el Anexo B. Lamentablemente las imágenes obtenidas en el equipo no permitieron apreciar la morfología adecuadamente; sin embargo, una estimación del tamaño de partícula en función de la escala registrada en las fotos permitió apreciar distribuciones en el intervalo nanométrico. En general, los materiales amorfos registran tamaños de partícula en el orden nanométrico.

3.4 Adsorción de asfaltenos

3.4.1 Caracterización de los asfaltenos precipitados

Los asfaltenos recuperados del petróleo mediante el método de precipitación se presentan en la [Figura 3-2](#). Esta figura muestra una morfología granular lustrosa típica de los asfaltenos luego del proceso de precipitación y secado.



Figura 3-2. Asfaltenos recuperados del crudo de petróleo

El espectro de los asfaltenos provisto por la espectroscopía infrarroja con análisis de Fourier se presenta en la **Figura 3-3**. Este espectro presenta absorciones consistentes con la estructura de los asfaltenos y reportadas previamente en la literatura. En este espectro pueden identificarse las siguientes bandas principales: 750 cm⁻¹ vibraciones de balanceo

CH_2 , 800 cm^{-1} y 870 cm^{-1} deformaciones no planares de los anillos bencénicos sustituidos, 1032 cm^{-1} enlaces éster, 1170 deformaciones enlaces aromáticos, 1377 cm^{-1} y 1445 cm^{-1} vibraciones por deformaciones del ángulo de enlace CH_3 , 1600 estiramiento en los anillos aromáticos y 2860 cm^{-1} y 2920 cm^{-1} vibraciones por estiramientos CH_3 (Shayan & Mirzayi, 2015).

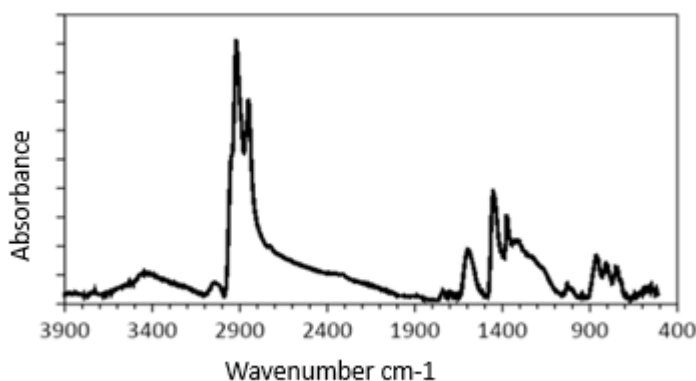


Figura 3-3 Espectro infrarrojo de los asfaltenos.

3.4.2 Adsorción de los asfaltenos

Las Figuras 3-4 a 3-10 corresponden a las isotermas de adsorción de los respectivos materiales sintetizados. En estas figuras los puntos representan los datos experimentales y la línea representa la isoterma de Langmuir ajustada a los datos mediante el proceso de linealización convencional de esta isoterma.

La isoterma de Langmuir es presentada en la Ecuación 3-1. En esta ecuación C_A describe la concentración en equilibrio de los asfaltenos en la solución, K_A es la constante de equilibrio de adsorción de las isotermas tipo Langmuir, Q_e es la concentración en equilibrio de los asfaltenos adsorbidos en la fase sólida y Q_s la concentración de saturación de los asfaltenos adsorbidos en la fase sólida.

$$Q_e = \frac{Q_s K_A C_A}{1 + K_A C_A} \quad (3 - 1)$$

La **Tabla 3-7** presenta los datos obtenidos para Q_s y K_A obtenidos para cada una de las isothermas de Langmuir ajustadas a los datos experimentales; esta tabla también presenta la correlación del ajuste de los datos al modelo de Langmuir, a través del coeficiente de determinación, R^2 . De acuerdo con este parámetro, el modelo de Langmuir no describe adecuadamente la adsorción de los asfaltenos en los sólidos estudiados. La explicación a este comportamiento puede encontrarse en las hipótesis empleadas para la formulación de las isothermas de adsorción de Langmuir, tales como la formación de monocapa y la presencia de especies definidas que presentan igual afinidad y nivel de ocupación de los sitios de adsorción disponibles en la superficie. La adsorción de los asfaltenos es un fenómeno mucho más complejo que el empleado para construir las isothermas de Langmuir. Los asfaltenos presentan una coexistencia de especies mostrando una distribución muy amplia de estados de agregación; esta distribución de estados repercute directamente en propiedades tales como el tamaño del agregado, la afinidad por la superficie del sólido y las interacciones que se presentan entre estas especies. Por lo tanto, no se puede resumir la adsorción de asfaltenos a una única especie siguiendo un patrón de monocapa y la ocupación sencilla de sitios en la superficie sin interferencia mutua de las especies adsorbidas.

Tabla 3-7. Q_s y K_A obtenidos para cada una de las isothermas de Langmuir ajustadas a los datos experimentales

Isoterma	Q_s (mg/g)	K_A (L/mg)	R^2
snc1	149.25	0.0089	0.92
snc2	116.28	0.00766	0.92
snc3	163.93	0.0069	0.96
snc4	178.57	0.0055	0.98
snc5	181.82	0.0068	0.95
snc6	344.82	0.0038	0.95
snc7	188.67	0.0129	0.92

Otra de las isotermas empleadas para el ajuste de los datos de adsorción experimentales fue la isoterma de Freundlich. La Ecuación 3-2 presenta es isoterma. Algunos de los componentes de esta ecuación fueron definidos previamente. K_F y n describen la constante de Freundlich y la intensidad de la adsorción. El término n es adimensional y las unidades de K_F están sujetas a la magnitud de n .

$$Q_e = K_F C_A^{1/n} \quad (3 - 2)$$

La **Tabla 3-8** presenta los valores de K_F y $1/n$ obtenidos en el ajuste de los datos experimentales a la isoterma de Freundlich.

Tabla 3-8. K_F y $1/n$ obtenidos en el ajuste de los datos experimentales a la isoterma de Freundlich.

Isoterma	K_F	$1/n$	R^2
snc1	5,5017392	0,5417	0.94
snc2	4,4350651	0,5189	0.91
snc3	4,1029857	0,5956	0.94
snc4	1,9660746	0,7213	0.93
snc5	2,4957438	0,7303	0.98
snc6	2,2871782	0,8123	0.99
snc7	4,91813	0.6784	0.95

Las magnitudes del coeficiente de determinación, R^2 , para el modelo de Freundlich también muestran una pobre correlación con los datos experimentales. La explicación a este comportamiento nuevamente recae en un proceso de adsorción complejo que debe de considerar la distribución del nivel de agregación y su incidencia en propiedades determinantes en el proceso de adsorción. Se hace énfasis que este tipo de trabajo investigativo, está fuera del alcance de esta tesis.

Con base en los datos experimentales y no en las tendencias de las líneas representando el ajuste a las isotermas de Langmuir, es llamativo encontrar que todos los materiales amorfos, excepto snc2, presentaron tendencias asintóticas de adsorción relativamente

similares en relación con el incremento de la concentración en el equilibrio de los asfaltenos en la fase líquida. La **Tabla 3-9** recopila los datos de estas tendencias. Una inspección de la **Tabla 2-1** (esta tabla presenta las condiciones de síntesis de los materiales) muestra que el material snc2 fue sintetizado con la relación más baja entre aluminio y silicio y el medio de reacción fue el único que no se enriqueció con hidróxido de sodio. Además, el tiempo de tratamiento térmico para snc2 fue el más breve. La determinación de cuál de estos tres factores fue el determinante para llevar al material snc2 a presentar el nivel de adsorción más bajo entre todos los materiales sintetizados, demanda trabajo experimental adicional. Las tres condiciones mencionadas de la síntesis juegan un rol importante en la incorporación de aluminio y silicio en la estructura final, en la estructura poroso del material, en el crecimiento de las partículas, etc.

Tabla 3-9. Tendencias asintóticas de las concentraciones de asfaltenos en la fase sólida para los materiales sintetizados.

Isoterma	Tendencia de la concentración en la fase sólida (mg/g)
snc1	100,0
snc2	80,0
snc3	100,0
snc4	100,0
snc5	92,0
snc6	100,0
snc7	100,0

Las isotermas de adsorción para cada una de las 7 muestras de sólido no cristalino se presentan desde la **Figura 3-4** hasta la **Figura 3-10**.

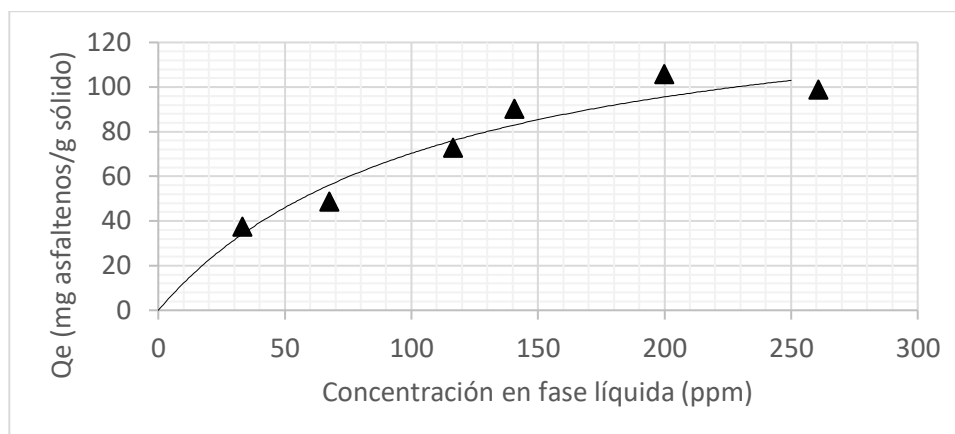


Figura 3-4. Isotherma de adsorción de snc1

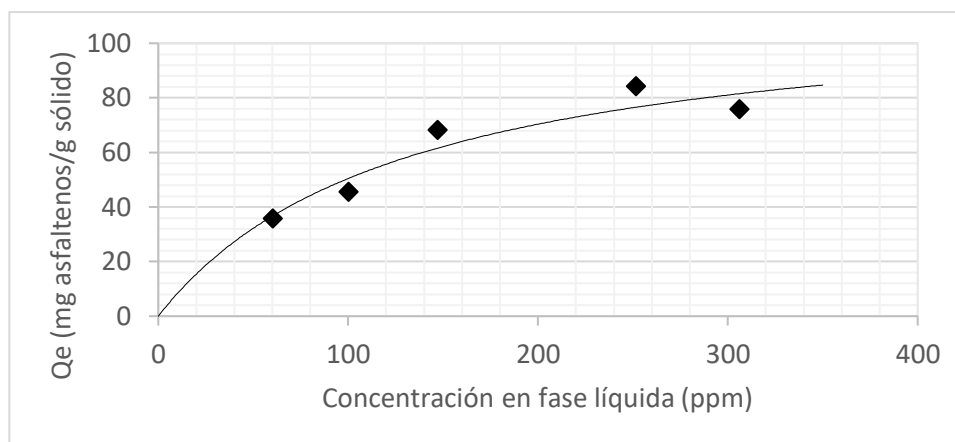


Figura 3-5. Isotherma de adsorción de snc2

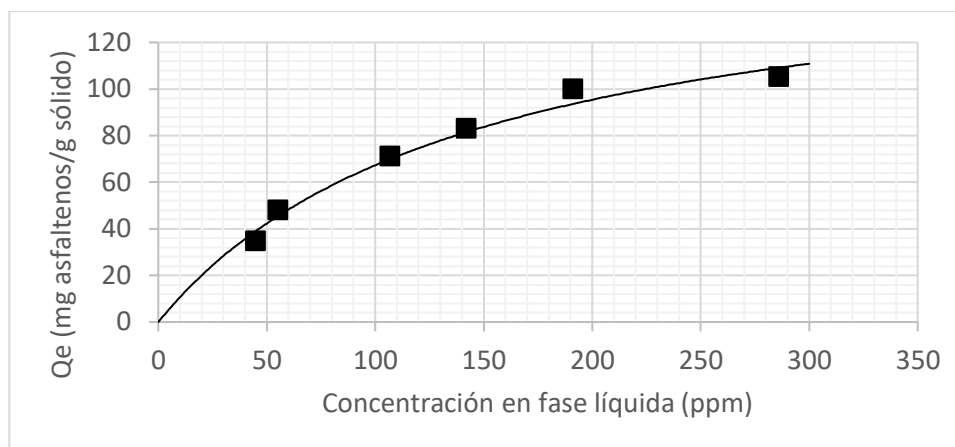


Figura 3-6. Isotherma de adsorción de snc3

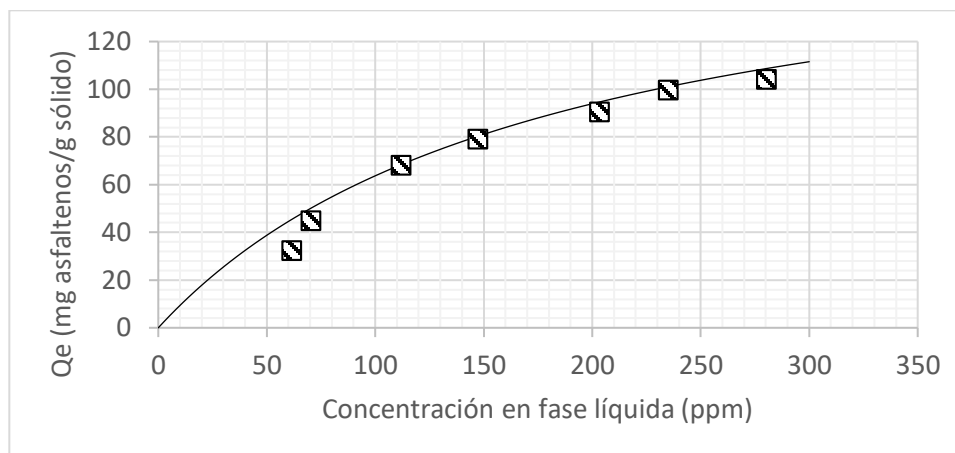


Figura 3-7. Isotherma de adsorción de snc4

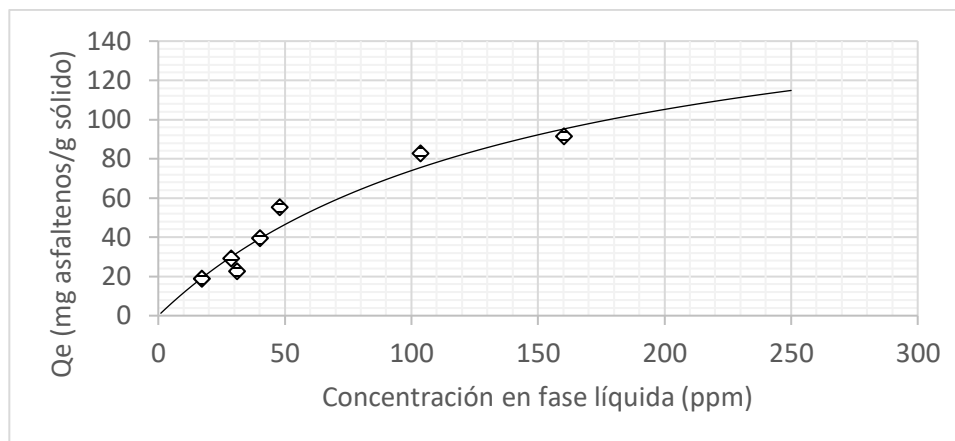


Figura 3-8. Isotherma de adsorción de snc5

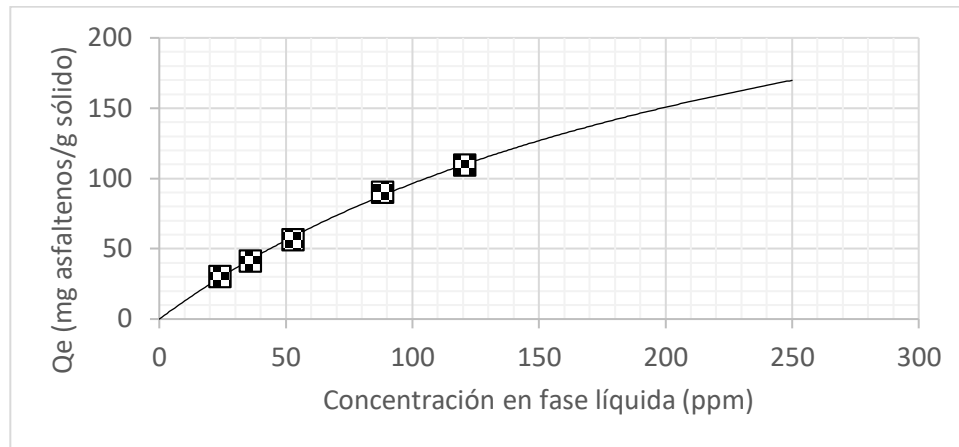


Figura 3-9 Isotherma de adsorción de snc6

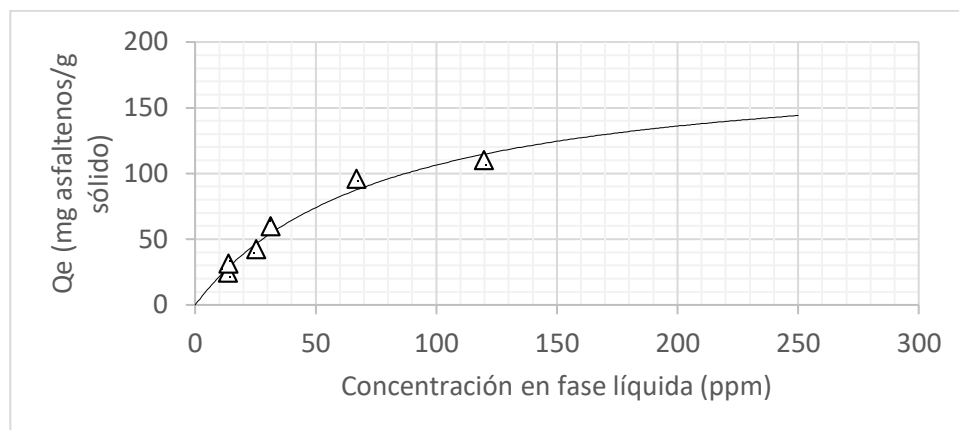


Figura 3-10 Isotherma de adsorción de snc7

4. Conclusiones

Tal como sea comentó en la introducción, esta tesis forma parte de un proyecto de investigación destinado a desarrollar procesos de conversión inorgánico que adicionen valor a un residuo minero de cantera catalogado como peligroso por los efectos adversos que ejercen sobre los ecosistemas y la salud pública de poblaciones vecinas a los sitios de apilamiento del sólido.

Contrario a la categoría de residuo sólido peligroso, este material representa para el campo de los procesos químicos inorgánicos una fuente de especies de silicio y de aluminio a la espera de su aprovechamiento integral. El desarrollo de procesos basados en este material no solo brinda una perspectiva de desarrollo tecnológico y económico, también lleva a la mitigación de la problemática ambiental que desemboca su manejo y disposición.

Sin embargo, en el contexto de la economía circular el aprovechamiento de recursos, denominación que se le da ahora al residuo, debe estar fomentado en la diversificación y es este el principal objetivo de la propuesta de esta tesis. Trabajos elaborados en el seno del proyecto de investigación han abordado exitosamente la síntesis de materiales zeolíticos y adsorbentes de algunas moléculas orgánicas. Por lo tanto, con esta tesis se pretende ampliar el portafolio de materiales derivados que tengan vocación adsorbente o aplicaciones diferentes a las que exhiben las zeolitas. Los materiales amorfos sintetizados exitosamente aquí y a bajo costo mostraron propiedades adsorbentes de asfaltenos notables, lo que los perfila para aplicaciones bien sea en los procesos de explotación en los que se busca estabilizar el crudo o en procesos de conversión en los que se busca minimizar el impacto de los asfaltenos.

Como recomendaciones de este trabajo se presentan la necesidad de ampliar el estudio de las capacidades de adsorción de los sólidos a otras especies orgánicas y la posibilidad de incorporar metales activos para su uso como catalizador.

Anexos

A. Patrones de difracción de rayos X de los materiales amorfos sintetizados.

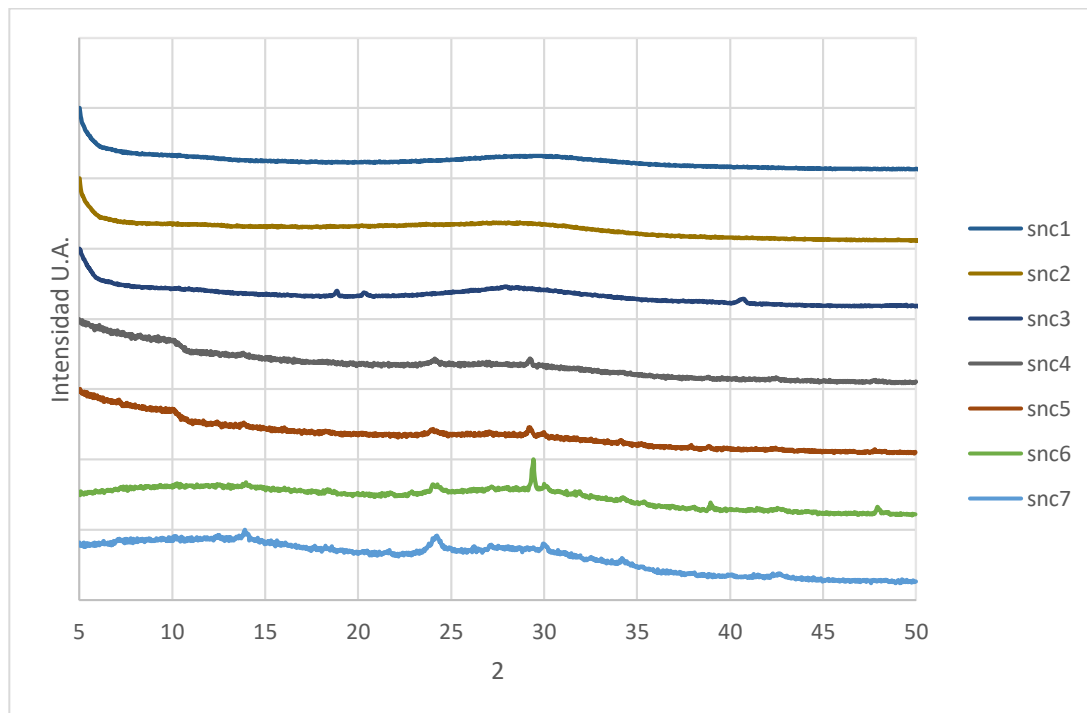


Figura 0-1. Patrones de difracción de los materiales sintetizados bajo las condiciones reportadas en la Tabla 2-1.

B. Micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido para el material snc1.

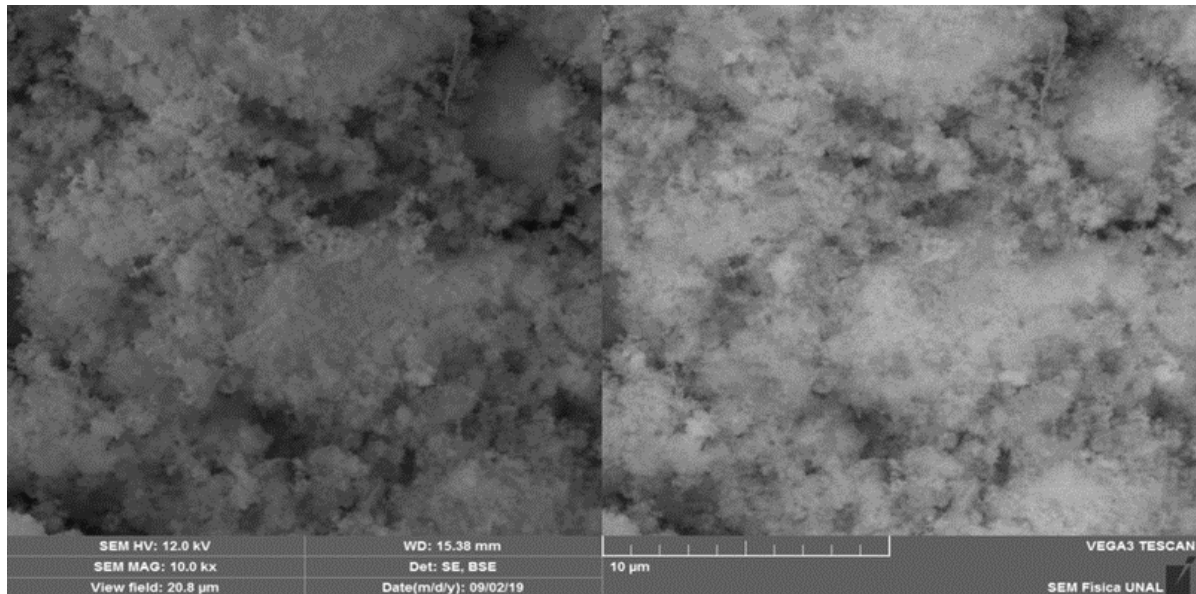


Figura 0-2. Micrografía SEM del material producido en el ensayo snc1 (Tabla 2-1). La micrografía de la izquierda corresponde a electrones secundarios. Puede apreciarse el tamaño de partícula reducido que caracteriza al material amorfo obtenido en esta síntesis intensificada.

C. Rampa de calentamiento del Horno Microondas

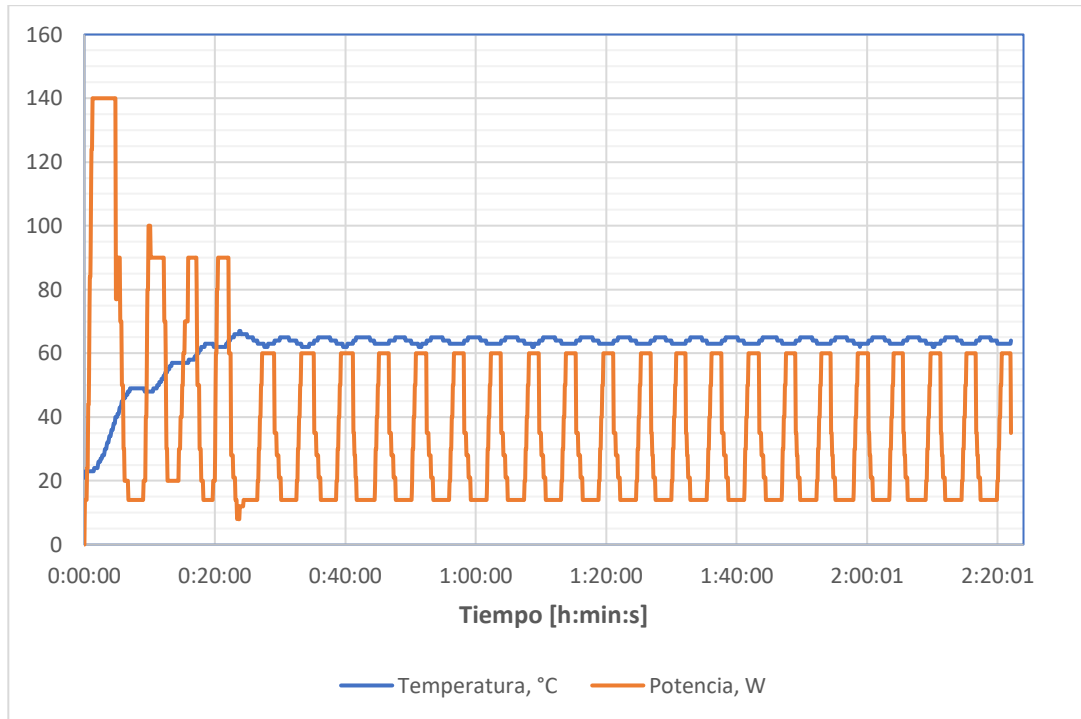


Figura 0-3. Condiciones de calentamiento 2 h @ 65 °C.

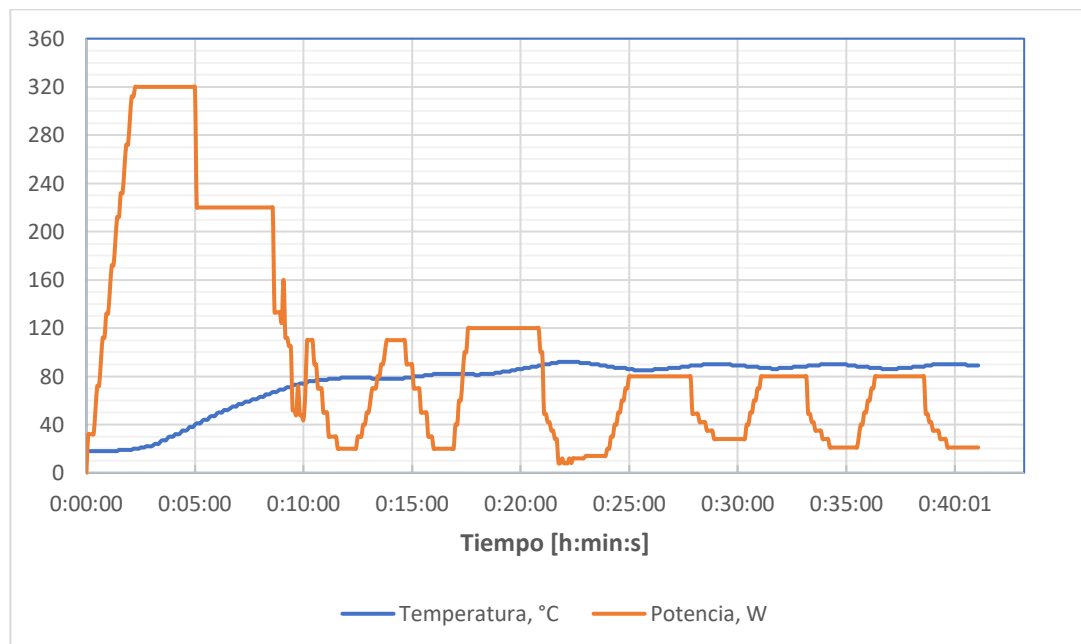


Figura 0-4. Condiciones de calentamiento 20 min @ 90 °C

BIBLIOGRAFIA

- Adans, Y. F., Martins, A. R., Coelho, R. E., Das Virgens, C. F., Ballarini, A. D., & Carvalho, L. S. (2016). A simple way to produce γ -Alumina from aluminum cans by precipitation reactions. *Materials Research*, 19(5), 977–982. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0310>
- Bai, Y., Sui, H., Liu, X., He, L., Li, X., & Thormann, E. (2019). *Effects of the N, O, and S heteroatoms on the adsorption and desorption of asphaltenes on silica surface: A molecular dynamics simulation*. 240(October 2018), 252–261. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.11.135>
- Del, G., Del, D., Zamira, L., & Castro, T. (2018). “*caracterización mineralógica y microestructural de los agregados petreos perteneciente a una cantera del municipio de guamal del departamento del meta*” “.
- Delgado Villanueva, A., & Loayza, A. A. (2020). Modelamiento y evaluación del nivel de calidad del aire mediante el análisis de Grey Clustering, estudio de caso Lima Metropolitana. *Tecnia*, 30(1), 114–120. <https://doi.org/10.21754/tecnica.v30i1.588>
- Deng, H., & Ge, Y. (2015). Formation of NaP zeolite from fused fly ash for the removal of Cu(II) by an improved hydrothermal method. *RSC Advances*, 5(12), 9180–9188. <https://doi.org/10.1039/c4ra15196h>
- Distrito, E., & Arroyave, A. C. (2011). Situación actual de la explotación de canteras en el Distrito Capital. *Ingeniería e Investigación*, 0(46), 45–55.
- Duarte, A. L., DaBoit, K., Oliveira, M. L. S., Teixeira, E. C., Schneider, I. L., & Silva, L. F. O. (2018). Hazardous elements and amorphous nanoparticles in historical estuary coal mining area. *Geoscience Frontiers*. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.05.005>
- Gonçalves, M. C. (2018). Sol-gel silica nanoparticles in medicine: A natural choice. design, synthesis and products. *Molecules*, 23(8), 1–26. <https://doi.org/10.3390/molecules23082021>
- Hong, X., Yu, H., Xu, H., Wang, X., Jin, X., Wu, H., & Wang, F. (2022). Competitive adsorption of asphaltene and n-heptane on quartz surfaces and its effect on crude oil transport through nanopores. *Journal of Molecular Liquids*, 359, 119312. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119312>
- Hosseinpour, N., Khodadadi, A. A., Bahramian, A., & Mortazavi, Y. (2013). Asphaltene adsorption onto acidic/basic metal oxide nanoparticles toward in situ upgrading of reservoir oils by nanotechnology. *Langmuir*, 29(46), 14135–14146. <https://doi.org/10.1021/la402979h>
- Internacional, M. C. (2020). 1,2* ,. (15), 8–19.
- Kefeni, K. K., Msagati, T. A. M., & Mamba, B. B. (2017). Acid mine drainage: Prevention, treatment options, and resource recovery: A review. *Journal of Cleaner Production*, 151, 475–493. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.082>

- Kim, Y. (2015). Mineral phases and mobility of trace metals in white aluminum precipitates found in acid mine drainage. *Chemosphere*, 119, 803–811. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.08.034>
- López-Delgado, A., Fillali, L., Jiménez, J. A., & López-Andrés, S. (2012). Synthesis of α -alumina from a less common raw material. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 64(1), 162–169. <https://doi.org/10.1007/s10971-012-2843-2>
- López Juvinao, D. D., Torres Ustate, L. M., & Moya Camacho, F. O. (2020). Tecnologías, procesos y problemática ambiental en la Minería de arcilla. *Investigación e Innovación En Ingenierías*, 8(2), 20–43. <https://doi.org/10.17081/invinno.8.2.3857>
- Mullins, O. C. (2010). *The Modified Yen Model* †. (6), 2179–2207. <https://doi.org/10.1021/ef900975e>
- Mullins, O. C. (2011). The Asphaltenes. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 4(1), 393–418. <https://doi.org/10.1146/annurev-anchem-061010-113849>
- Musyoka, N. M., Petrik, L. F., Gitari, W. M., Balfour, G., & Hums, E. (2012). Optimization of hydrothermal synthesis of pure phase zeolite Na-P1 from South African coal fly ashes. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 47(3), 337–350. <https://doi.org/10.1080/10934529.2012.645779>
- Ortiz, A. M. (2013). *económicos del sector minero en Colombia : encadenamientos sectoriales*.
- Peralta, L., & Eduardo, R. (2011). *La energía solar fotovoltaica como factor de desarrollo en zonas rurales de Colombia. caso: vereda Carupana, municipio de Tauramena, departamento de Casanare*.
- Quang, D. V., Kim, J. K., Park, J. K., Park, S. H., Elineema, G., Sarawade, P. B., & Kim, H. T. (2012). Effect of the gelation on the properties of precipitated silica powder produced by acidizing sodium silicate solution at the pilot scale. *Chemical Engineering Journal*, 209, 531–536. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.08.028>
- Ramos-Arroyo, Y. R., Prol-Ledesma, R. M., & Siebe-Grabach, C. (2004). Características geológicas y mineralógicas e historia de extracción del Distrito de Guanajuato, México. Posibles escenarios geoquímicos para los residuos mineros. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 21(2), 268–284.
- Reid, C., Bécaert, V., Aubertin, M., Rosenbaum, R. K., & Deschênes, L. (2009). Life cycle assessment of mine tailings management in Canada. *Journal of Cleaner Production*, 17(4), 471–479. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2008.08.014>
- Sarawade, P. B., Kim, J. K., Hilonga, A., Quang, D. V., & Kim, H. T. (2011). Effect of drying technique on the physicochemical properties of sodium silicate-based mesoporous precipitated silica. *Applied Surface Science*, 258(2), 955–961. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.09.035>
- Sayehi, M., Tounsi, H., Garbarino, G., Riani, P., & Busca, G. (2020). Reutilization of silicon- and aluminum- containing wastes in the perspective of the preparation of

- SiO₂-Al₂O₃ based porous materials for adsorbents and catalysts. *Waste Management*, 103, 146–158. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.12.013>
- Shayan, N. N., & Mirzayi, B. (2015). Adsorption and removal of asphaltene using synthesized maghemite and hematite nanoparticles. *Energy and Fuels*, 29(3), 1397–1406. <https://doi.org/10.1021/ef502494d>
- Shojaei, B., Miri, R., Bazyari, A., & Thompson, L. T. (2022). *Asphaltene adsorption on MgO, CaO, SiO₂, and Al₂O₃ nanoparticles synthesized via the Pechini-type Sol-Gel method*. 321(April).
- Souza, M. T., Simão, L., Montedo, O. R. K., Raupp Pereira, F., & de Oliveira, A. P. N. (2019). Aluminum anodizing waste and its uses: An overview of potential applications and market opportunities. *Waste Management*, 84, 286–301. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.12.003>
- Spiecker, P. M., Gawrys, K. L., & Kilpatrick, P. K. (2003). Aggregation and solubility behavior of asphaltenes and their subfractions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 267(1), 178–193. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00641-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00641-6)
- Tanaka, H., & Fujii, A. (2009). Effect of stirring on the dissolution of coal fly ash and synthesis of pure-form Na-A and -X zeolites by two-step process. *Advanced Powder Technology*, 20(5), 473–479. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2009.05.004>
- Trejo, F., Ancheyta, J., & Rana, M. S. (2009). Structural characterization of asphaltenes obtained from hydroprocessed crude oils by SEM and TEM. *Energy and Fuels*, 23(1), 429–439. <https://doi.org/10.1021/ef8005405>
- Valente, T., Grande, J. A., de la Torre, M. L., Santisteban, M., & Cerón, J. C. (2013). Mineralogy and environmental relevance of AMD-precipitates from the Tharsis mines, Iberian Pyrite Belt (SW, Spain). *Applied Geochemistry*, 39, 11–25. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.09.014>
- Yang, J., Tang, Y., Yang, K., Rouff, A. A., Elzinga, E. J., & Huang, J. H. (2014). Leaching characteristics of vanadium in mine tailings and soils near a vanadium titanomagnetite mining site. *Journal of Hazardous Materials*, 264(October), 498–504. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.09.063>

