



residuos sólidos en iberoamérica

Red Iberoamericana de Física y Química

Editores:

GERARDO CÉSAR DÍAZ TRUJILLO (MÉXICO)

JUAN F. GALLARDO LANCHO (ESPAÑA)

www.sifyqa.org.es

SOCIEDAD IBEROAMERICANA DE FÍSICA Y QUÍMICAAMBIENTAL

SALAMANCA (ESPAÑA)

residuos sólidos en iberoamérica

EDITORES

GERARDO CÉSAR DÍAZ TRUJILLO (MÉXICO)
JUAN F. GALLARDO LANCHO (ESPAÑA)

REVISORES

Costa Rica: José Vega Baudrit

España: Eva Chinarro Martín, A. Engracia Madejón, José Ramón Jurado

México: Horacio E. Almazan Reyes, María Cristina Castañon Bautista, José Heriberto Espinoza Gómez, Jaime Alonso Reyes López, Raymundo Reyes Rodríguez, Irma Esthela Soria Mercado, Adriana Tejeda Cruz, María Elena Villafuerte Castrejón, María Elena Zayas Saucedo

Portugal: Luis Miguel Amante Fortes, Susete G.S. Beirão

Venezuela: Arnaldo José Millán Miranda, Cristina Margarita Parra Pantoja

Esta obra es producto de la Red RIFyQA y del apoyo de la Universidad Autónoma de Baja California a través del Cuerpo Académico de Química Aplicada.

© SIFyQA www.sifyqa.org.es

RESERVADOS TODOS LOS DERECHOS

PROHIBIDA LA REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL DE ESTA OBRA POR CUALQUIER
PROCEDIMIENTO SIN PERMISO DE LOS EDITORES.

I.S.B.N.: 978-84-937437-5-8



residuos sólidos en Iberoamérica

GERARDO CÉSAR DÍAZ TRUJILLO (MÉXICO)
JUAN F. GALLARDO LANCHO (ESPAÑA)



Felipe GARCÍA OLIVA
Presidente

Felipe CUAMEA VELÁZQUEZ
Rector

Margarita OSTERRIETH
Vicepresidente

Ricardo DAGNINO MORENO
Secretario General

Juan F. GALLARDO LANCHO
Secretario Ejecutivo

David LEDEZMA TORRES
Vicerrector Campus Tijuana

Consejo de Investigadores:

Brenda Cecilia Alcántar Vázquez, María del Pilar Haro Vázquez, José Alvaro, Chávez Carvayar, Gerardo Cesar Díaz Trujillo, Vanessa Isabel do Santos Rodrigues, Katiane Roxo, Matias de Angelis Korb, Célia de Fraga Malfatti, Marianelly Esquivel Alfaro, María Sibaja Ballester, Sergio Madrigal Carballo, José Vega-Baudrit, Virginia Montiel-Corona, José Antonio Guevara-García, Jaime A. Reyes-López, Timothy D. Landry, Antonio Pedro Novaes de Oliveira, Dachamir Hotza, E.L. Schneider, C.T Oliveira, Patricia Vázquez, Nancy Quaranta, Valeria Palermo, Lilian Osiglio, Katherine Igal, Gustavo Romanelli, Gabriel Sathioq, José Luis Villegas Chávez, Vanessa Zamora-Mora, Maikol Ramos.

Diseño Editorial y Producción de Libro Digital:

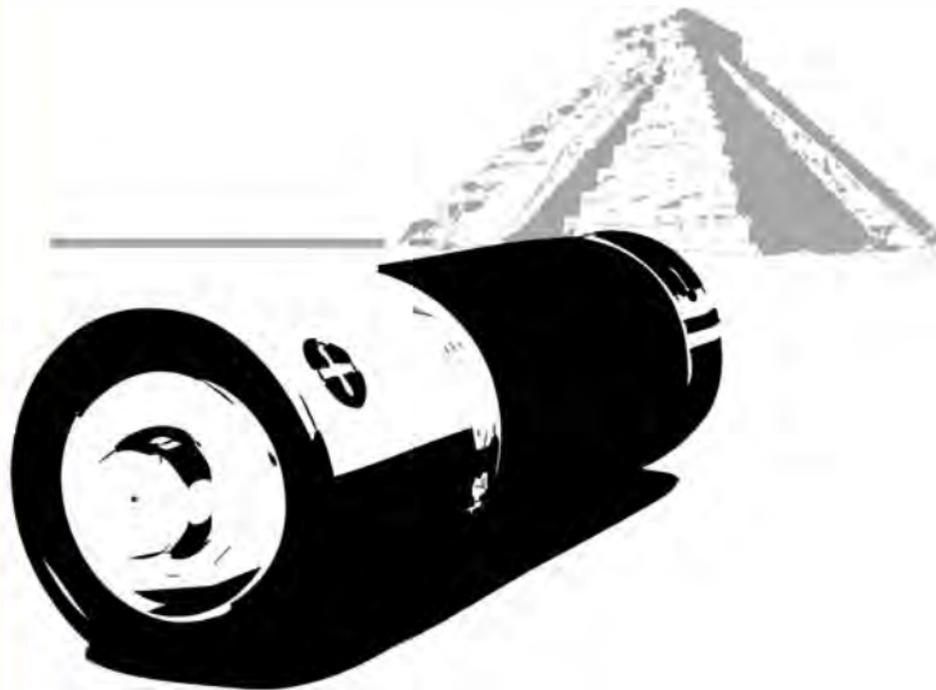
Ervey Leonel Hernández Torres, Kariely Yulissie Valenzuela Rocha. Cada investigador es autor de sus propias fotografías.

1a Edición. Libro Digital sin versión impresa.

I.S.B.N.: 978-84-937437-5-8

Edición a cargo de: Ervey Leonel Hernández Torres

Editado en Valle de las Palmas, Tijuana, Baja California, febrero 2012



prólogo

Me place prologar esta nueva obra que impulsa la SiFyQA y que se suma a su fondo editorial impreso en España. El gozo es doble, dado que en el seno de la SiFyQA se ha planteado el editar obras de su fondo fuera de España y también buscar soportes nuevos que permitan las nuevas tecnologías alternativas a la clásica impresión en papel. Por tanto, con esta obra se han abierto dos nuevos frentes que esperemos tengan continuidad.

Los diez trabajos aquí presentados repasan diferentes soluciones que se pretenden dar a los residuos sólidos que se generan por sociedades cada vez más industrializadas y, a la vez, más exigente con el medio ambiente. Así versan sobre cerámicas, materiales magnetizados, quitosanos derivados de mariscos, pilas usadas, componentes electrónicos, generación de catalizadores o posibles nuevos tejidos; la procedencia es también diversa, siendo los más abundantes los manuscritos de Brasil y Méjico, seguido de la República Argentina, aunque también tienen presencia Costa Rica y EE. UU. de Norteamérica (con colaboración mejicana). Consecuentemente no cabe duda que es un interesante buen repaso al panorama de las diversas soluciones que se están desarrollando en Iberoamérica respecto a los residuos sólidos, con líneas de tanto interés industrial y ambiental como son los catalizadores o los nuevos materiales.

Cualquiera que se acerque al mundo editorial sabe que no sólo es un esfuerzo de los autores que presentan el manuscrito; detrás de todo ello hay un proceso de filtrado, revisión y corrección en los que los revisores juegan un papel importantísimo (en general, no pagado) y sin el cual los editores se vería completamente incapaces de sacar una obra de calidad. De ahí el inmenso agradecimiento a estas personas, muchas veces anónimas o desconocidas.

Esperemos pues que este esfuerzo conjunto sea del agrado de los lectores.

Juan F. Gallardo Lancho
Secretario Ejecutivo de la SiFyQA
<juanf.gallardo@gmail.com>

presentación

La divulgación científica en el ámbito interno (institucional) como externo (nacional e internacional) del conocimiento científico que se genera en una institución, y de la aplicación de éste al desarrollo de la región, es fundamental para acceder a los niveles de acreditación institucional, y a la consolidación de los grupos y centros de investigación. Dentro de este marco conceptual la Universidad Autónoma de Baja California, a través del Cuerpo Académico (CA) de Química Aplicada, fortalece y/o promueve la difusión de las actividades académicas, científicas y tecnológicas mediante la publicación sistemática de los avances obtenidos por los distintos grupos de investigación,

La presente obra: "Residuos Sólidos en Iberoamérica" permite fortalecer el acercamiento de diferentes centros ubicados en Latinoamérica, presentando sus líneas de investigación mediante una descripción, la cual se incluye como capítulo de la obra, que conlleva en un futuro mediano, promover su fortalecimiento mediante la incorporación en su núcleo de colaboradores, colegas de otros centros, que bien pueden ser de su mismo país o de aquellos en donde se localizan focos de interés, particularmente, en el tema de Residuos Sólidos, con un aumento constante por el incremento de la población y por ende la industria. Es indispensable el poder llevar a cabo un aprovechamiento de dichos residuos, disminuir los focos de contaminación en agua, aire y suelo, si bien se realiza a la fecha, se tiene la seguridad de que un intercambio de información, el conocer que se hace en diferentes países, permitirá fortalecer el trabajo en equipo, el extender líneas de investigación en centros que se aprecie tiene los elementos para que se genere.

Se ofrece la obra en formato de Libro Electrónico, el cual facilita su uso por dimensiones, extensión y sobre todo de ampliar y mejorar el trabajo editorial, y de esta forma extender el proceso de divulgación hacia medios educativos en todos los niveles, que se aprecie el trabajo colegiado interinstitucional que de apoyo a universitarios y el que sea un soporte a estudiantes de otros niveles educativos y profesionistas en general.

Gerardo César Díaz Trujillo
Universidad Autónoma de Baja California

diseño de eco-catalizadores: estudio del uso de materiales aprovechables y reciclables.

patricia vazquez

Profesor Adjunto de la Universidad Nacional de La Plata (UNLP). Investigador Independiente del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (CONICET), con lugar de trabajo en CINDECA (La Plata, Argentina). Coordinadora del Área Tecnología de la Facultad de Cs. Ex., UNLP. Miembro del Comité de Green Chemistry y Titular del Proyecto: Green Chemistry: Sustainable Education and Environmental Development (SEED) in Latin America de la IUPAC. Líneas de investigación: química verde, catálisis sustentable y nanomateriales.

nancy quaranta

Profesor Asociado de la Universidad Tecnológica Nacional (UTN), Facultad Regional San Nicolás. Investigador Independiente de la Consejo de Investigaciones de la Pcia. de Buenos Aires (CIC). Directora del Grupo de Estudios Ambientales - GEA. Coordinadora del Programa Materiales de la UTN. Líneas de Investigación: Química sustentable, reciclado de residuos industriales. Tecnología de materiales: cerámicos, recubrimientos, catalizadores.

valeria palermo

Ayudante Diplomado de la Universidad Nacional de La Plata. Becaria de CONICET, con lugar de trabajo en CINDECA (La Plata). Líneas de Investigación: catálisis sustentable, química verde.

lilian osiglio

Profesional Adjunto del Personal de Apoyo a la Investigación del CONICET, con lugar de trabajo en CINDECA (La Plata, Argentina). Responsable de la parte experimental y caracterización del Proyecto "Sólidos ácidos como catalizadores heterogéneos tendientes a lograr eco eficiencia" y participación en el desarrollo de la parte experimental en diferentes proyectos de investigación de cooperación nacional e internacional.



diseño de eco-catalizadores: estudio del uso de materiales aprovechables y reciclables.

Patricia Vázquez¹, Nancy Quaranta^{*2}, Valeria Palermo¹, Lillian Osiglio¹, Katherine Igal¹

¹Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge Ronco" (CINDECA), CONICET-CCT La Plata, Universidad Nacional de La Plata, 47 N° 257 (1900) La Plata (Argentina) e-mail: vazquez@quimica.unlp.edu.ar

²Facultad Regional San Nicolás, Universidad Tecnológica Nacional, Colón 332 (2900) San Nicolás, Buenos Aires (Argentina). *Investigador CIC

Resumen

Es inevitable la producción de residuos que constituyen el último eslabón de cualquier actividad industrial. El incremento en el volumen de descartes industriales, la simultánea disminución de los espacios de disposición de residuos, así como todos los problemas asociados con la contaminación que esto implica, son temas de urgencia que demandan la atención de científicos y tecnólogos. Se han propuesto y se han aplicado numerosos cambios en los procesos productivos con las denominadas tecnologías limpias y de minimización, que tienden por un lado a reducir en origen la generación de residuos, y por el otro a reutilizarlos transformándolos en subproductos y materia prima de otras industrias. La reutilización consiste en redirigir los materiales residuales hacia nuevos procesos de producción, en lugar de destinarlos a la corriente de descartes. En este trabajo se estudia la factibilidad de utilización de diversos descartes industriales como materiales de soporte en la producción de catalizadores. Este trabajo es innovador en el área de la catálisis, se encuentra en una primera faceta de estudio y se ha establecido el uso de los residuos sin tratamiento posterior a su desecho. Los residuos industriales estudiados son: catalizadores agotados; lodos de alto horno (siderúrgica), cenizas de semillas de girasol, arenas de moldeo de fundición, cenizas sedimentables de fondo del horno de combustión de central de energía y cenizas volantes de lavado de chimeneas de hornos de combustión. Estos materiales en polvo fueron impregnados con una solución de ácido fosfomolibdico (MPA), se dejaron una semana en contacto con la solución impregnante, sin agitación y luego se secaron a temperatura ambiente. Estos materiales se caracterizaron con

diversas técnicas: SEM, EDS, DRX, SBET, distribución de tamaños de partículas, entre otras.

Palabras clave: soportes, catalizadores, química verde

design of eco-catalysts: study of exploitable and recyclable material

Abstract

The production of waste is inevitable that constitute the last link of any industrial activity. The increase in the volume of industrial discardings, the simultaneous diminution of the spaces of disposition of wastes as well as all the problems associated with the contamination that this implies, are urgency subjects that demand the attention of scientists and technologists. They have produced numerous changes in the productive processes with the denominated clean technologies, that tend on the one hand to reduce in origin the generation of wastes, and by the other hand, have been applied to reuse transforming them into by-products and raw material of other industries. The reusability consists of re-drive the residual materials towards new processes of production, instead of destining them to the current of discardings. The possibility of use of diverse industrial wastes like materials of support in the production of catalysts is studies. This work is innovating in the area of the catalysis, it is in one first part of study and the use of the wastes without treatment has settled down subsequent to its remainder. The studied industrial wastes are: exhausted catalysts, mud of high furnace, ashes of sunflower seeds, wastes of boiler sands, sand of molding of smelting industries, ashes of bottom of the furnace of combustion (energy power station) and flying ashes of washing of chimneys of combustion furnaces. These materials were impregnated with a phosphomolibdic acid solution (MPA), left to one week in contact with the solution impregnate, without agitation and then they were dried to room temperature. These materials were characterized with diverse techniques: SEM, EDS, DRX, SBET, distribution of sizes of particles, among others.

Keywords: supports, catalysts, green chemistry



Introducción

Las mega-ciudades son los sistemas más complejos creados por el hombre. Para entender el funcionamiento de una ciudad, desde un punto de vista ecológico, es necesario el conocimiento de disciplinas que vayan desde las naturales e ingenieriles hasta las socio-económicas. Dada la naturaleza "herculeana" de esta tarea el análisis se realiza en forma parcial de acuerdo a las áreas de los investigadores involucrados. El habitat urbano y el medioambiente son fuertemente influenciados por los productos "sintetizados" y utilizados por los habitantes y estos denominados residuos, tanto industriales como hogareños, terminan en la zona de influencia de la misma ciudad. Una forma muy efectiva de prevenir esta situación es dirigir estos materiales de desecho hacia su reutilización. El aumento de los procesos industrializados ha generado como consecuencia un importante incremento en las cantidades de descartes, que no solamente significan un problema para las propias industrias, sino que afectan el ambiente de manera adversa.

Por otra parte, es claro que el desarrollo industrial de un país contribuye al crecimiento económico del mismo, por ello todavía hay una pregunta sobre cómo este desarrollo industrial soportado en investigaciones científicas no se traduzca en generación de productos para las cuales la Naturaleza no tiene estrategias eficientes de reconversión. El uso de tecnologías tradicionales y el desarrollo de nuevas tecnologías que conduzcan a la reutilización y reciclado de estos materiales es un punto crítico para la protección del entorno y el logro del desarrollo sostenible de la sociedad actual. Así surgen, de la mano del desarrollo tecnológico, soluciones para afrontar esta problemática denominadas tecnologías limpias y de minimización de residuos. Ante el deseo de un resguardo del futuro se origina la re-utilización de todos aquellos desechos recuperables y reciclables, esto es, de todo aquel material que puede volver a introducirse en la cadena de producción de bienes de consumo. Proponiendo así un cumplimiento parcial de los principios de la química verde. La química verde es el diseño, desarrollo e implementación de procesos y productos químicos para reducir o eliminar el uso y la generación de sustancias peligrosas para la salud humana y medioambiente (P. Anastas and M. Kirchhoff, 2002). Esta tendencia debería ser reconocida por su habilidad para direccionar el concepto de sustentabilidad diseñando a nivel molecular (Manley et al., 2008). Hoy, la química verde necesita ser el corazón de la química del mañana integrando sustentabilidad a la ciencia y sus innovaciones (Clark, 2006).

En este trabajo se busca la resolución de un problema social y medio-ambiental buscando el re-uso de los residuos como soportes de catalizadores. Este trabajo es innovador en el área de la catálisis, se encuentra en una primera faceta de estudio y se ha establecido, como premisa, el uso de los residuos sin tratamiento posterior a su desecho del proceso correspondiente. Tomando en cuenta los conceptos anteriores se buscaron diferentes residuos provenientes de distintos usos para realizar con ellos eco-catalizadores.

En el marco de las tecnologías limpias se han desarrollado en los últimos años diferentes sistemas catalíticos entre los que se puede mencionar a los heteropoliácidos (HPAs) (Xu et al., 2004). El uso de estos compuestos como catalizadores puede ejemplificarse mediante reacciones de oxidación con peróxido de hidrógeno como: la epoxidación de olefinas, cetonzación de alcoholes y dioles, la ruptura de dioles vecinales y la oxidación selectiva de alcohol bencílico a benzaldehído (Yadav et al., 2001). Recientemente, se han estudiado reacciones de oxidación con peróxido de hidrógeno de fenoles y sulfuros con catalizadores soportados en óxidos convencionales (Villabrille et al., 2004). Se ha investigado la influencia de diferentes heteropolicompuestos con estructura tipo Keggin y sus sales de piridina en la oxidación de alcoholes con peróxido de hidrógeno (Romanelli et al., 2005). Existe una gran cantidad de ejemplos que dan idea de la importancia del uso de HPAs en procesos catalíticos entre los que podemos mencionar: síntesis de cumarinas (Romanelli et al., 2004; Torviso et al., 2008), síntesis de flavonas (Bennardi et al., 2007, 2008), oxidación de fenoles y naftoles (Romanelli et al., 2008), desulfuración de gasolina (Romanelli et al., 2007), síntesis de imidazoles (Arias et al., 2008; Heravi et al., 2007), síntesis de benzodiazepinas (Heravi et al., 2008), alquilaciones (Pizzio et al., 2005).

Los residuos industriales estudiados son: catalizadores agotados; lodos de alto horno (siderúrgica), cenizas de semillas de girasol, arenas de moldeo de fundición, cenizas sedimentables de fondo del horno de combustión de central de energía y cenizas volantes de lavado de chimeneas de hornos de combustión. Estos materiales en polvo fueron impregnados con una solución de un heteropoliácido, el ácido fosfomolibdico (MPA). Estos materiales se caracterizaron con diversas técnicas: SEM, EDS, DRX, SBET, distribución de tamaños de partículas, entre otras.

material y métodos

Soportes: Origen de los residuos. Catalizador Agotado (Muestra K1) proveniente proceso de refinación del petróleo. Lodos de Altos Hornos (Siderurgia) (Muestra K2). Cenizas de semillas de Girasol (Muestra K3). Cenizas Volantes de Centrales Termoeléctricas (K4), Arena de Moldeo de la fundición (Muestra K5), Cenizas Gruesas de Centrales Termoeléctricas (Muestra K6). Todos los residuos fueron usados sin ningún tratamiento posterior a su recolección en el lugar de origen de cada uno.

Preparación de catalizadores. Se impregnaron los materiales seleccionados (K1-K6) con una solución impregnante de MPA, con una concentración de 110 mg Mo/ml, usando el método de impregnación en equilibrio, para obtener aproximadamente un 20 % (p/p) en cada sólido. El solvente usado fue etanol:agua (50:50) y la relación soporte solución fue 1:1. Aunque se agregó 1 ml del solvente usado para aumentar la difusión de precursor en el sólido. Las muestras se dejaron una semana en contacto con la solución impregnante, sin agitación y luego se secaron a temperatura ambiente

Caracterización de soportes y catalizadores soportados. Determinación de Acidez mediante Titulación Potenciométrica. La titulación se llevó a cabo mediante el agregado de 0,05 ml de una solución de n-butilamina en acetonitrilo (0,05 N) a 0,05 g del sólido de interés previamente suspendido en acetonitrilo (90 ml) por una agitación de 3 h. La variación del potencial (mV) fue medido en un potenciómetro digital Instrumentalia S.R.L, con un electrodo de Ag/AgCl. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDX) con un Microscopio Philips 505 y se colocó una película de carbón para aumentar la resistencia y la calidad de la imagen. Las propiedades texturales se determinaron usando un equipo Micromeritics Accusorb 2100. Difracción de rayos X (DRX). Los diagramas de rayos X se realizaron con un equipo Philips modelo PW-1714 con registrador gráfico de barrido incorporado.

resultados y discusión

Muestra K1. La cantidad de catalizadores agotados resultantes del proceso de refinación del petróleo se ha incrementado en los últimos años. La característica más peligrosa de estos catalizadores es su naturaleza tóxica ya que algunos de

los compuestos químicos presentes en estos catalizadores, aunque en pequeñas proporciones, pueden contaminar el medio ambiente. Para tratar este problema, durante los últimos años se han ensayado varios métodos alternativos que van desde su manejo y disposición final, hasta la utilización con fines diversos (Marafi and Stanislaus, 2003; Su et al., 2000), tales como recuperación de metales (Sun et al., 2001), reactivación/regeneración y reutilización como materia prima para producir nuevos productos. La elección de uno u otro método dependerá del tipo de residuo, de las factibilidades técnicas y de las consideraciones económicas. Dentro de las posibilidades de reutilización de estos residuos puede mencionarse su aprovechamiento como precursores de nuevos catalizadores (Lebedeva and Sarmurzina, 2000), sustitutos en fritas cerámicas (Escardino et al., 1995), agregados finos para morteros cementíceos (Su et al., 2001), sustitutos o adiciones de pastas y morteros de concreto (Bukowska et al., 2004). Respecto de la Muestra K1, el porcentaje en peso de los componentes mayoritarios del catalizador agotado se muestra en la Tabla 1, como resultado del análisis por EDS de las muestras.

Tabla 1. Análisis EDS de la Muestra K1.

Óxido	Catalizador [%]
Al ₂ O ₃	32,82
SiO ₂	61,92
Fe ₂ O ₃	2,68
TiO ₂	0,92
V ₂ O ₅	0,60
CaO	0,59
K ₂ O	0,47

En la Figura 1 se muestran las partículas del catalizador agotado observadas por SEM. Se puede apreciar la forma esférica de las mismas. El tamaño promedio de las partículas que constituyen esta material fue determinado igual a 50 µm, con valores máximos encontrados de 130 µm y estableciendo como tamaños más abundantes los comprendidos entre 20-40 µm.

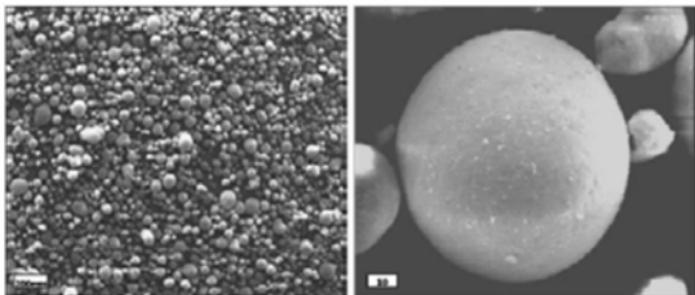


Figura 1. Micrografías SEM de las partículas de la Muestra K1.

Muestra K2. En particular los residuos de la industria metalúrgica tales como escorias o barros rojos de alto horno, han sido utilizados para diversas aplicaciones tales como producción de cementos (Kumar et al., 2006), concretos (Turkmen, 2003), ladrillos para pisos o recubrimientos de paredes, materiales cerámicos y vitrocerámicos (El-Mahlawy et al., 2008), bloques para pavimento (Atici and Ersoy, 2008), e inclusive como bases de adsorción o matrices de fijación de metales pesados (Seigneur et al., 2007). La Muestra K2 presenta una distribución granulométrica de los barros de alto horno que fue obtenida de los lodos sometidos a un proceso de secado a 100 °C (Tabla 2). Se observa que más del 50% del material de descarte original, posee un tamaño de grano inferior a 75 µm.

Tabla 2. Granulometría de la Muestra K2.

Malla	Tamaño (µm)	% en peso	% acumulado
1/4"	> 6300	0,00	0,0
6	6300 – 3350	0,23	0,2
12	3350 – 1700	1,04	1,3
20	1700 – 850	0,81	2,1
30	850 – 600	0,23	2,3
50	600 – 300	0,29	2,6
60	300 – 250	0,81	3,4
100	250 – 150	6,12	9,5
200	150 – 75	36,56	46,1
Fondo		53,90	100,0

La Tabla 3 muestra el análisis químico realizado por EDS sobre el material de partida, barros de alto horno en polvo sin calcinar (AH). El contenido de humedad en los barros del alto horno estudiados es del 1,0 %. La pérdida de peso por calcinación a 800 °C durante 3 h es del 34,75%. Esta pérdida de peso se relaciona directamente con el contenido de material carbonoso de los lodos. El estudio realizado sobre las muestras de lodos AH, por SEM se presenta en las Figura 2. En los ensayos de lixiviación de los lodos, la tasa de sólidos en agua es de 0,30%. Este valor constituye el promedio de valores similares obtenidos de ensayos con agitación magnética y con agitación por ultra-sonido. El análisis EDS de estos sólidos indicó una presencia importante de azufre y de calcio. Por otra parte, los diagramas de difracción de rayos X de los lodos calcinados presentan numerosos picos pequeños de difracción entre los que se destacan los correspondientes a las fases hematita-Fe₂O₃, (pdf. 871166), y cuarzo-SiO₂ (pdf. 851054).

Tabla 3. Composición química por EDS.

Elemento	AH
Na	2,03
Mg	3,45
Al	6,42
Si	10,6
S	0,74
K	0,68
Ca	1,29
Mn	1,28
Fe	73,4

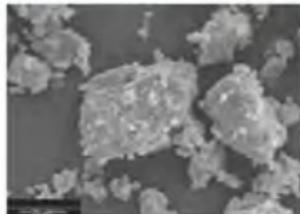


Figura 2. Micrografía K2.

Muestra K3. Las plantas productoras de aceite vegetal, generan una gran cantidad de residuos durante el proceso de elaboración, entre ellos las cáscaras de las semillas usadas como materia prima. En el caso de las semillas de girasol, por ejemplo, éstas son sometidas en una primer etapa a un proceso de molienda y descascarado. Luego, las "pepitas" junto a un pequeño volumen de cáscaras, necesario para lograr un contenido adecuado de proteínas, son derivadas hacia la producción de aceite por prensado. Se obtiene así aceite por un lado, y por el otro

un residuo que aún contiene altos porcentajes de aceite. Este residuo es sometido a un proceso de extracción por solventes, que retira el aceite aún contenido en el material y que genera un subproducto que se destina a alimentación de animales. En la planta en estudio en este trabajo, el volumen mayor de las cáscaras producto de la molienda inicial de la materia prima, es derivado directamente como combustible de una caldera, generándose cenizas que se acumulan en el sector base de la misma, y que luego son depositadas en el predio de la empresa, constituyendo un descarte del proceso. La planta produce entre 100 y 150 toneladas de cenizas en un período aproximado de 2 meses, utilizándolas actualmente como relleno de terrenos y caminos propios.

El análisis de la morfología de las partículas de cenizas realizado por SEM, muestra la presencia de partículas base muy pequeñas, de tamaño de unos pocos micrones, y aglomeraciones de las mismas con características típicas de los procesos de sinterización. No se observan partículas esféricas como las habituales en procesos de fusión. La Figura 3 presenta dos fotografías SEM de las muestras tomadas a dos aumentos diferentes. La composición química determinada por EDS muestra la presencia de importantes porcentajes de Mg, Ca y K, mientras que los contenidos de Al y Si son relativamente bajos.

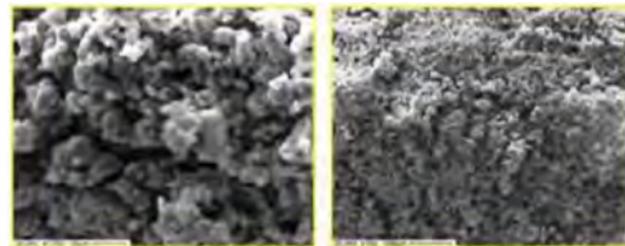


Figura 3: Micrografías SEM de la Muestra K3.

El contenido de humedad de las cenizas fue determinado calculando la pérdida total de peso ocurrida hasta la obtención de un peso constante, por tratamiento a 100°C. La pérdida de peso promedio resultó del 1,35 %. La pérdida de peso por

calcinación, se realizó con muestras de granulometría $<600\mu$, por tratamiento a 800°C durante 3 h. Los valores de pérdida de peso obtenidos fueron pequeños, todos menores del 3%, resultando un promedio de 2,73%. El difractograma de Rayos X de las cenizas secas presenta varias fases cristalinas tales como óxido de magnesio (MgO), fosfato de potasio ($\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$), fosfato de calcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), y carbonato de calcio ($\text{Ca}(\text{CO}_3)$).

Muestra K5. Con respecto a las arenas de molde puntualmente se puede citar el trabajo de (Guney et al., 2006), que estudiaron la reutilización de arenas de moldeo de la fundición para utilizarlas como componente del material sub-base en las carreteras. Los análisis de SEM y de EDS determinaron las composiciones expresadas en forma de óxidos simples, puede observarse que la composición del residuo, si bien está constituido por el material base arena, se presenta con una constitución química similar a las arcillas. Esto se debe a que estos análisis se realizan sobre el material tal como es extraído de los depósitos a cielo abierto del descarte y sobre la superficie de las partículas se encuentran componentes arcillosos de la zona de depósito, y otros agregados de proceso, como es la bentonita, silicoaluminato que se adiciona en la mezcla de constitución del molde. Estos análisis están expresados como porcentajes de los óxidos simples de los elementos presentes, si bien es conocido que se encuentran en forma de estructuras compuestas del tipo silicoaluminatos, silicatos, etc.

La Figura 4 presenta el análisis SEM sobre la muestra de arena de moldeo. Puede verse que posee una distribución bastante homogénea en tamaño, de partículas compactas con bordes redondeados, sin presencia de aristas o ángulos marcados. Es posible observar en pequeñas proporciones la presencia de granos diferentes, con apariencia de fases fundidas, que fueron analizados por EDS resultando estar constituidos por Si, Ca y O, interpretándose como silicato de calcio.

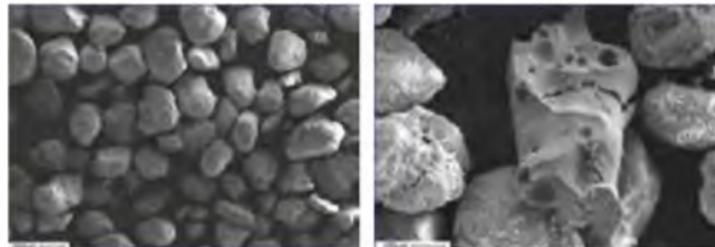


Figura 4. Partículas de la muestra del residuo metalúrgico.

Muestra K4 y K6. Las centrales termoeléctricas generan, durante la combustión de carbón mineral, una importante cantidad de residuos sólidos denominados cenizas. Cenizas volantes (Cv): constituidas por partículas de tamaño muy fino, arrastradas por la corriente de humo y retenidas por los sistemas de captación de partículas. Representan alrededor de un 70% en volumen del total de las cenizas producidas. Cenizas sedimentables (Cs): constituidas por partículas gruesas, procedentes de la limpieza de tubos de calderas o del fondo del horno de combustión. Representan un 30% del total. Las primeras han sido ampliamente estudiadas, y reutilizadas fundamentalmente en la industria de la construcción: en terraplenes y caminos, incorporación en cemento, fabricación de hormigones, adición en materiales cerámicos, etc. En el caso de las Cs, si bien pueden utilizarse para aplicaciones similares, deben ser sometidas a un tratamiento previo de trituración y separación por tamaños de partículas, que hace que su aprovechamiento en tal sentido no sea viable debido al encarecimiento del proceso por tal tratamiento. Por ello generalmente se destinan a relleno de terrenos bajos.

Se realizaron observaciones por SEM y EDS y se presentan en la Figura 5. En el análisis por elementos se detecta además un 0,25 % de contenido de azufre y 35,72 % de carbono, en las cenizas volantes, y un 6,48 % de carbono en las Cs. Como puede observarse la principal diferencia entre ambos residuos es el contenido de carbón de los mismos, y el tamaño de las partículas que los constituyen. La composición química expresada en forma de óxidos es similar, siendo materiales con importantes contenidos de alúmina y sílice.

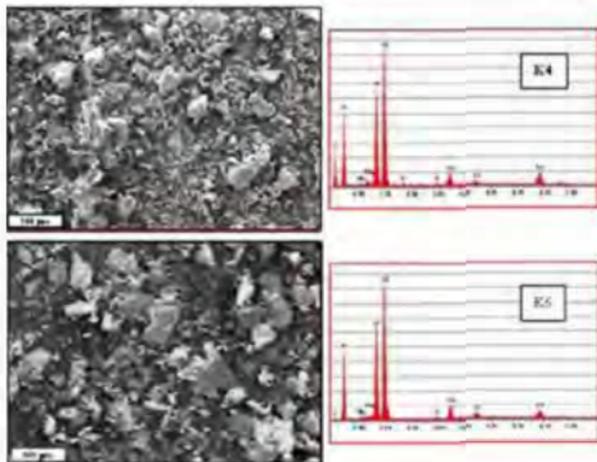


Figura 5. Análisis SEM y EDS de las Muestras K4 y K6.

Los sólidos usados como soportes se caracterizaron mediante sus propiedades texturales, las que se presentan en la Tabla 4, y son enumerados continuación de acuerdo al valor de la SBET en sentido decreciente: Catalizador Agotado (K1), Cenizas gruesas (K6), Cenizas Volantes (K4), Lodos de Siderurgia (K2), Cenizas de semillas de Girasol (K3) y Arena de Moldeo (K5). El volumen de poros de los sólidos (Tabla 6) es semejante en todas las medidas realizadas y se acercan a valores no cuantificables por el Método BET o BJH. Si se comparan los valores obtenidos para la Smicro estos demuestran una gran variedad en el porcentaje que puede asignarse al área de micro poros. Las muestras K1 y K3 presentan un Smicro semejante al SBET, mientras que la K2 presenta el mayor porcentaje para macroporos. En relación a los valores de diámetro de poros, en Å, estos varían desde 159.9 (K1) a 36.9 (K6) Å, para el método BET y desde 110.1 (K1) a 57.0 (K6) Å para el método BJH, esta disparidad podría deberse al origen tan diverso

de las muestras en lo referente a la formación de los poros durante el proceso de obtención influyendo en la formación de los poros intra- y extra-partícula.

Tabla 4. Propiedades Texturales de los sólidos usados como soportes.

Sólido	S_{BET} (m^2/g)	S_{micro} (análisis t-plet) (m^2/g)	Diámetro Poros BET (Å)	Diámetro Poros Método BJH desorción (Å)	Volumen Poral Método BJH (m^3/g)
K1	146.45	109.6	45.56	110.1	0.13
K2	9.42	0.6	79.44	79.1	0.02
K3	4.22	4.7	109.4	76.2	0.00
K4	9.97	2.6	44.5	48.5	0.00
K5	0.73	1.05	159.9	104.5	0.00
K6	20.0	8.4	36.9	57.0	0.00

En la Figura 6 se presentan las isotermas de adsorción de las muestras K1 a K6 obtenida mediante la ecuación BET, desarrollada por Brunauer, Emmett y Teller (Clark, 1970). Estas muestras podrían clasificarse en el tipo II de isotermas, pero el fenómeno de histéresis que presentan las clasifica dentro del tipo IV. La razón podría ser diferente para cada muestra en particular. Este punto seguirá siendo objetivo de estudio.

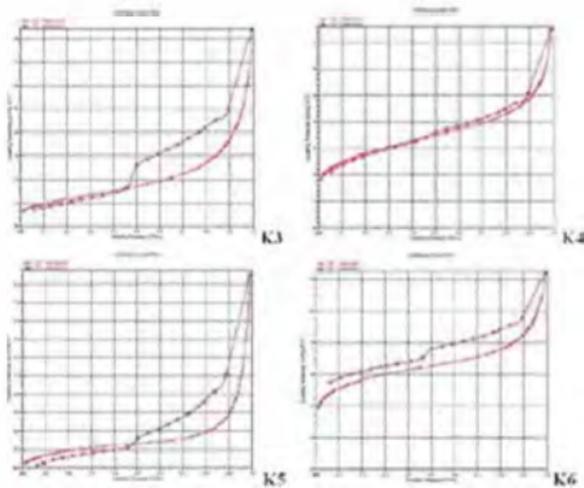


Figura 6. Isothermas de adsorción de los sólidos K3 a K6.

Para continuar con la caracterización de los sólidos se realizó DRX a las muestras originales y se presentan en la Figura 7. En esta puede observarse que todos presentan un aspecto amorfo con picos con intensidades diversas que coinciden con el análisis EDS realizado y presentado previamente.

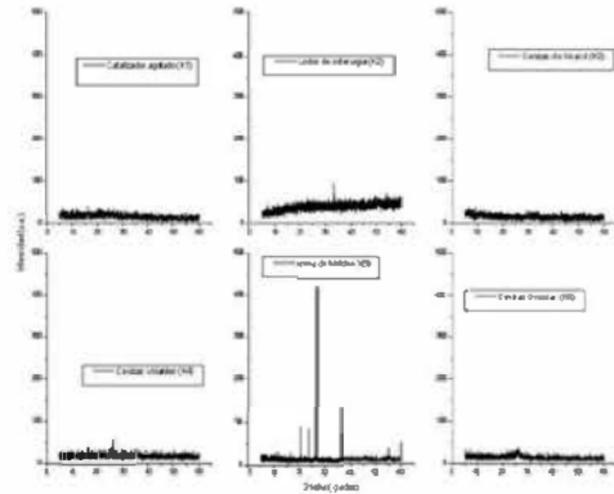


Figura 7. Diagramas de Rayos X de los sólidos desde K1 a K6.

Antes de llevar a cabo la impregnación se realizaron pruebas de mojabilidad con etanol y agua de los sólidos K1 a K6, midiéndose el pH después de 1 h de contacto. Los resultados se presentan en la Tabla 5. El pH del agua es de 6 y el de etanol de 5, respectivamente. La variación del pH es notoria para la muestra K3 (pH: 12) de origen vegetal y oleaginosa que presenta propiedades hidrófobas al contacto del agua. El mismo comportamiento lo presenta cuando se usa etanol. Las otras dos muestras que presentan un procedimiento diferente son la K4 (cenizas volantes) para el agua y la K6 (cenizas gruesas) para etanol. De todas formas la lixiviación que se produce no ha sido estudiada en profundidad en todas las muestras, pero para la muestra K2 tiene una pérdida en agua del 0,30%. Este valor constituye el promedio de valores similares obtenidos de ensayos con agitación magnética y con agitación por ultra-sonido. El análisis EDS de estos sólidos indicó una presencia importante de azufre y de calcio.

Tabla 5. Medidas de mojabilidad de los sólidos K1 a K6.

Sólido	pH Agua	pH Etanol	Lixiviación en agua	Lixiviación en etanol
1 K	5	5	No	No
2 K	6	5	No	No
3 K	1 2	10	Si	Si
4 K	9	6	Si	No
5 K	5	6	No	No
6 K	6	8	No	Si

Frente a estos resultados parciales se decidió realizar las impregnaciones con una mezcla de etanol y agua, como solvente de la solución impregnante, a los sólidos K2, K4 K5 y K6, respectivamente. La primera caracterización que se le realizó a los sólidos impregnados fue la medir sus propiedades ácidas. Mediante el método de titulación potenciométrica, en solvente no acuoso, se miden las propiedades ácidas de los HPA. En la Figura 8 se presentan las curvas de titulación potenciométrica de los sólidos usados como soportes y del MPA soportado. Cabe destacar que la acidez máxima dada por el MPA másico es de 600 mV, presentando dos plateau que indican la diferencia del entorno de los protones del MPA. Los sólidos sin impregnar presentan una fuerza ácida de 22.8, 21.3, 54.3 y 22 mV, respectivamente. Posterior al contacto con la solución de MPA, la fuerza ácida aumentó considerablemente para el caso de K2 siendo de 76.1 mv y para K6 con un valor de 71.2 mV, valores ambos muy similares entre si. La muestra K5-MPA tiene un valor de fuerza ácida de 80.8 mV que es el más alto de

los cuatro sólidos impregnados aunque K5 tiene un valor de 54.3 mV. Por último, K4-MPA resultó con un valor de 24.4 frente a 21.3 mV para K4 sin impregnar. Debe destacarse que ningún caso presentó una considerable área bajo la curva indicativo de una interacción muy fuerte con el soporte lo que puede llevar a la formación de estructuras lacunares que presentan acidez mucho más baja que la estructura primaria de Keggin intacta.

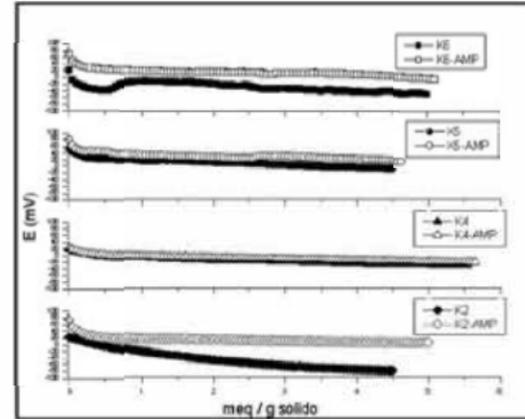


Figura 8. Curvas de titulación potenciométrica de los sólidos sin y con MPA.

Conclusiones

Los resultados son parciales y por ello lo más destacable como conclusión es la viabilidad de usar residuos industriales como soportes para catalizadores cumpliendo con una de las reglas vitales para el cuidado del medio ambiente: residuo convertido en materia prima de nuevos procesos.

Referencias

- Anastas, P.;** Kirchoff, M. 2002 Acc. Chem. Res. 35, 686.
Arias, M., Laurenti, D.; Geantet, C.; Vrinat, M.; Hideyuki, I.; Yoshimura, M. 2008 Catal. Today 130, 190.
- Atici, U. and Ersoy, A.,** 2008 Construction and Building Materials 22 1507
Bennardi, D.; Romanelli, G., P.; Jios, J.; Vázquez, P.; Cáceres, C.; Autino, J. C. 2007, J. Heterocyclic Commun. 13, 77.
- Bennardi, D.;** Romanelli, G.; Jios, J.; Autino, J.; Baronetti, G.; Thomas, H. 2008 ARKIVOC 11, 123.
- Bukowska M.,** Pacewska B and Wilinska I., 2004 Cement and Concrete Research 34 759.
- Clark, A.** 1970 The Theory of Adsorption and Catalysis. Academic Press
- Clark, J.H.** 2006 Green Chem.8, 17.
- El-Mahllawy, M.,** 2008 Construction and Building Materials 22 1887.
- Escardino A., Amoros J.L.,** Moreno A. and Sanchez E., 1995 Waste Management & Research 13 569.
- Guney, Y.,** A. Aydılek, M. Demirkan, 2006 Waste Management, 26 932.
- Heravi, M.;** Derikvand, F.; Bamoharram, F. 2007 J. Mol. Catal. A: Chem. 263, 112.

Kumar, S., Kumar, R. and Bandopadhyay, A., 2006 Resources, Conservation and Recycling, 48 301.

Lebedeva O.E. and Sarmurzina A.G., 2000 Applied Catalysis B: Environmental 26 L1-L3.

Manley, J.B.; Anastas, P.; Berkeley, W.; Cue Jr., W. 2008 Journal of Cleaner Production, 16, 743.

Marafi M. and Stanislaus A., 2003 J. Hazardous Materials B101, 123.

Pizzio, L.; Vázquez, P.; Cáceres, C.; Blanco, M.; Alesso, E.; Torviso, M.; Lantaño, B.; Moltrasio, G.; Aguirre, A. 2005 J Appl. Catal. A: Gen. 287, 1.

Romanelli, G.; Bennardi, D.; Ruiz, D.; Baronetti, G.; Thomas, H.; Autino, J.C. 2004 J. Tetrahedron Lett. 45, 8935.

Romanelli, G.; Villabrille, P.; Vázquez, P.; Cáceres, C.; Tundo, P. 2008 Lett. Org. Chem. 5, 332.

Romanelli, G.; Ruiz, D.; Bideberripe, H.; Autino, J.; Baronetti, G.; Thomas, H. 2007 ARKIVOC 9, 1.

Romanelli, G.P., Vázquez, P.G., Tundo, P. 2005 Synlett 75.

Seigne, N., Gauthier, A., Bulteel, D., Buatier, M., Recount, P., Damidot, D. and Potdevin, J., 2007 Journal of Hazardous Materials 149 418.

Su N., Chen Z.H. and Fang H.Y., 2001 Cement & Concrete Composites 23 111.

Su N., Fang H.Y., Chen Z.H. and Liu F.S., 2000 Cement and Concrete Research 30, 1773.

Sun D.D., Tay J.H., Cheong H.K., Leung D.L. and Qian G., 2001 J. Hazardous Materials B87 213.

Torviso, R.; Mansilla, D.; Belizán, A.; Alesso, E.; Moltrasio, G.; Vázquez, P.; Pizzio,



L.; Blanco, M.; Cáceres, C 2008. Appl. Catal. A: Gen. 339, 53.

Turkmen, I., 2003 Materials Letters 57 4560.

Villabrilie, P. Romanelli, G.; Vázquez, P.; Cáceres, C. 2004 Appl. Catal. A: General 270, 101.

Xu, W Y.; Li Zhang, Q.; Zhu. H. 2004 Synthesis 2, 227.

Yadav, G. K. Mistry, 2001 J. Mol. Catal. 177, 135.

