



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE SUCRE
ESCUELA DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ZEOLITAS A PARTIR DE LA CENIZA
DE LA TUSA DE MAÍZ
(Modalidad: Tesis de grado)

FABIOLA JOSÉ PÉREZ SALAZAR

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA
OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADA EN QUÍMICA

CUMANÁ, 2011



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE SUCRE
ESCUELA DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ZEOLITAS A PARTIR DE LA CENIZA
DE LA TUSA DE MAÍZ
(Modalidad: Tesis de grado)

FABIOLA JOSÉ PÉREZ SALAZAR

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA
OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADA EN QUÍMICA

CUMANÁ, 2011

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ZEOLITAS A PARTIR DE LA CENIZA
DE LA TUSA DE MAÍZ

APROBADO POR:

Prof. Francisco López, Ph.D.
Asesor Académico

Prof. Euclides Velazco, Ph.D.
Jurado

Prof. Oscar González, Ph.D.
Jurado

ÍNDICE

	Pág.
DEDICATORIA	V
AGRADECIMIENTO	VI
LISTA DE TABLAS	VII
LISTA DE FIGURAS.....	VIII
RESUMEN	X
INTRODUCCIÓN	1
El Maíz.....	1
Zeolitas.....	3
Propiedades de las zeolitas	4
Síntesis de zeolitas	5
Composición química de las cenizas	6
Composición de la solución activante	7
Relación líquido/sólido (L/S)	7
Temperatura	7
Tiempo de activación.....	7
METODOLOGÍA	10
Toma de muestra.....	10
Caracterización de las cenizas	10
Caracterización mineralógica	10
Difracción de rayos X.....	10
Caracterización física.....	10
Humedad y pérdida por incineración.....	10
Superficie específica Brunauer-Emmett-Teller	11
Microscopía electrónica de barrido	11
Caracterización química	11
Tratamiento previo a la síntesis	11
Lixiviación cerrada a temperatura ambiente.....	11

Lixiviación cerrada a 95°C	12
Síntesis de zeolitas	12
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	13
Caracterización de la tusa de maíz.....	13
Humedad y pérdida por incineración.....	13
Caracterización mineralógica de la ceniza de la tusa de maíz	14
Difracción de rayos X.....	14
Tratamientos previos a la síntesis de la zeolita	15
Lixiviación.....	15
Análisis elemental.....	20
Microanálisis químico y superficial por Microscopia Electrónica de Barrido y espectrometría de energía dispersa de rayos x (MEB-EDX)	21
Microscopía Electrónica de Trasmisión (MET)	26
Difracción de Rayos X.....	29
Síntesis de las zeolitas.....	32
Difracción de Rayos X.....	32
CONCLUSIONES	38
BIBLIOGRAFÍA	40
HOJA DE METADATOS	48

DEDICATORIA

A Dios todo poderoso y a mis vírgenes que siempre me acompañan en este camino por la vida llenándome de fe y esperanza.

A mi madre Vilma Salazar de Pérez por llenarme de amor, por todos esos buenos valores que inculcaste en mí, por ese maravilloso hogar que cada día me das, por siempre preocuparte por mí y por hacerme saber que no existirá nadie en la vida que me quiera más que tú, gracias por ser la mejor.

A mi padre Arnaldo Pérez por su amor, por enseñarme el valor de las personas, del trabajo, por darme el mejor ejemplo de honestidad y humildad, por permitirme aprender a valorar lo que Dios nos da en la vida. Y porque muchas de las cosas que soy te las debo a ti, gracias Naldo por ser mi ejemplo de constancia. Los amo padres.

A mi hermana Fiorella Pérez por su amor, por ese lazo de hermandad que no lo puede romper nada y porque es lo que más quiero.

A Ramón Baduy por ese cariño incondicional y por todas las cosas que haces por mí incluyendo ese amor tan auténtico te quiero mucho.

A mis primos hermanos Daylenis, Marlon, Renier y Rosmary que dios me regaló los quiero mucho.

A toda mi familia por ser parte de mi vida y llenarme de cariño

A todos mil gracias por su amor.

AGRADECIMIENTO

A la Universidad de Oriente por haberme permitido pertenecer a su casa y darme formación profesional.

Al profesor Francisco López por su asesoramiento; apoyo y amistad durante la realización de mi trabajo de grado.

Al profesor Gregorio Martínez por permitirme realizar mi trabajo de investigación en el Departamento de Oceanografía del Instituto de Oceanográfico de Venezuela, permitiendo ser parte de esa familia, a la cual le debo mi agradecimiento eterno por disponibilidad, apoyo y amistad. No tengo palabras para agradecerse. A mis amigos TSU Deudedith Hernández, Edymir, Adelky y José Luis Prin, por su colaboración incondicional brindándome su apoyo, haciendo grata mi labor y sobre todo dándome su amistad, se les quiere mucho.

Al Ing. Oscar Zorrilla por su colaboración y amistad en la realización de los análisis.

A muchos profesores que formaron parte de mi formación académica los cuales me enseñaron que la constancia y perseverancia nos hace llegar al logro.

A mi abuela Elena por todo su amor durante tanto tiempo y por cada abrazo que me regaló. Donde quieras que estés quiero que sepas que te quiero mucho. A la señora Arelys Méndez por demostrarme tanto cariño, por hacerme sentir parte de su familia durante tanto tiempo. Gracias por todo ese amor. Siempre estarás en mi corazón.

A mis eternos amigos, Gabriel Ordaz, Juan Hernández y Franklin Méndez por contar con su amistad durante mucho tiempo; mi cariño y mi agradecimiento.

A mis amigos Alcides Márquez, Marines Lemus, Jhonny Ramos, Yetsi Tineo, Brimar Espinoza, Asyruri Roque y Joel Monrroe, por su amistad durante esta carrera, mi cariño para ustedes.

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Humedad y pérdidas por incineración de las cenizas de la tusa de maíz a temperatura ambiente.....	13
Tabla 2. Humedad y pérdidas por incineración de las cenizas de la tusa de maíz a una temperatura de 95°C.....	14
Tabla 3. Análisis elemental de la muestra precursora y las muestras sometidas a lixiviación, a T_{ambiente} y a 95°C en $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$	21
Tabla 4. Elementos de la muestra precursora por EDX.....	22
Tabla 5. Elementos de las muestras lixiviadas a T_{ambiente} con relación agua/ceniza de 20, 40, 60 y 80 por EDX.....	24
Tabla 6. Elementos de las muestras lixiviadas a 95°C con relación agua/ceniza de 20, 40, 60 y 80 por EDX.....	24

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Tusa del maíz.....	2
Figura 2. Celda unitaria cristalográfica de las zeolitas [8].	5
Figura 3. Difractograma de la ceniza de la tusa de maíz estudiada.	15
Figura 4. Variación de pH en función del tiempo en la lixiviación a T_{ambiente} y a 95°C para las relaciones agua/ceniza de (a) 20 y (b) 40.	16
Figura 5. Variación de pH en función del tiempo en la lixiviación a T_{ambiente} y a 95°C para las relaciones agua/ceniza de (a) 60 y (b) 80.	17
Figura 6. Variación de conductividad en función del tiempo en la lixiviación a T_{ambiente} y a 95°C para las relaciones agua/ceniza de (a) 20 y (b) 40.	18
Figura 7. Variación de conductividad en función del tiempo en la lixiviación a T_{ambiente} y a 95°C para las relaciones agua/ceniza de (a) 60 y (b) 80.	19
Figura 8. Micrografía por MEB-EDX de la muestra precursora.	22
Figura 9. Micrografías por MEB-EDX de las muestras lixiviadas a T_{ambiente} en una relación agua/ceniza de (a) 20, (b) 40, (c) 60 y (d) 80.....	23
Figura 10. Micrografías por MEB-EDX de las muestras lixiviadas a 95°C en una relación agua/ceniza de (a) 20, (b) 40, (c) 60 y (d) 80.....	25
Figura 11. Micrografía por MET de la muestra precursora.	26
Figura 12. Micrografías por MET de las muestras lixiviadas a T_{ambiente} en una relación agua/ceniza de (a) 20, (b) 40, (c) 60 y (d) 80.....	27
Figura 13. Micrografías por MET de las muestras lixiviadas a 95°C en una relación agua/ceniza de (a) 20, (b) 40, (c) 60 y (d) 80.....	28
Figura 14. Difractogramas de rayos X de las muestras lixiviadas a T_{ambiente}	30
Figura 15. Difractogramas de rayos X de las muestras lixiviadas a 95°C	31
Figura 16. Difractograma de rayos X de la zeolita sintetizadas con $\text{NaOH } 3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a 60°C por 24 h.	33
Figura 17. Difractograma de rayos X de la zeolita sintetizada con $\text{NaOH } 5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a 90°C por 48h.....	34

Figura 18. Difractograma de rayos X de la zeolita sintetizada con NaOH 3 mol·l ⁻¹ a 150°C por 5 días.	35
Figura 19. Difractograma de rayos X de la zeolita sintetizada con NaOH 5 mol·l ⁻¹ a 200°C por 3 días.	36

RESUMEN

Se realizó una optimización en los rendimientos y una mejor técnica de conversión en el proceso de síntesis de nuevos materiales zeolíticos utilizando como materia prima la ceniza producto de la calcinación de la tusa del maíz de uso agroindustrial, debido a la presencia de un aglomerado de microesferas constituidas por hierro, sodio, potasio, calcio, fósforo, titanio y azufre, además, de silicio y aluminio como elementos mayoritarios y al alto contenido de fases reactivas de las cenizas, además de la granulometría fina de las mismas. Una muestra de esta ceniza lixiviada a 95°C, con relación agua/ceniza de 20, representó ser la muestra ideal para la zeolitización de nuevos materiales, en la que se utilizó NaOH como solución activante en dos diferentes relaciones de solución activante/ceniza, 18 y 2 ml·g⁻¹. En el proceso de zeolitización a 150°C por 5 días, se sintetizó un nuevo sub-producto zeolítico posiblemente del tipo NaP₁ (JCPDS 39-0219) y a 200°C por 3 días, se sintetizó posiblemente una zeolita del tipo tobermorita (JCPDS 19-1364), representando excelentes resultado en la obtención de este tipo de materiales microporosos.

Palabras clave: cenizas, maíz, zeolitas

INTRODUCCIÓN

La industria alimentaria es una parte esencial de la cadena de alimentación, que abarca todos los aspectos de la producción de alimentos, desde la granja hasta la mesa. En el pasado, y en tiempos de escasez de alimentos, los agricultores cultivaban productos que crecían bien en sus tierras y por los que obtenían buenos precios. Hoy, el primer eslabón de la cadena de alimentación, la agricultura, depende mucho más de las presiones y demandas del otro extremo de la cadena, el consumidor.

En la antigüedad, la población cultivaba sus propios alimentos, produciendo lo suficiente para satisfacer sus necesidades y las de sus familias. Hoy, depende cada vez más de lo que otros cultiven y del procesado de los alimentos. Esto ha llevado al desarrollo de la industria alimentaria, una de las actividades industriales más importante del mundo.

La industria alimentaria puede dividirse en diferentes sectores, cada uno de los cuales comprenden una combinación de ingredientes primarios, uno de los principales sectores es la industria de las harinas, los aceites vegetales y los cereales. La elección de las especies destinada a este sector está determinada por el mayor tamaño de la semilla o por la facilidad de obtenerla en cantidad suficiente y de liberarla de la cáscara no comestible. Los granos más cultivados son arroz, maíz, trigo, cebada, sorgo, mijo, avena y centeno. Todas estas plantas se cultivan desde la antigüedad y tanto su cultivo como su utilización han constituido un indicador de crecimiento económico, en especial en los países como Europa, Asia y África, salvo el maíz, que es de origen americano [1].

EL MAÍZ

El maíz, es el nombre común que recibe una gramínea muy cultivada como alimento y como forraje para el ganado. La planta de maíz presenta un tallo erguido y macizo, una peculiaridad que diferencia a esta planta de casi todas las demás gramíneas, que lo tienen hueco. La altura es muy variable, y oscila entre poco más de 60 cm en ciertas variedades enanas y 6 m o más; la media es de 2,4 m. Las hojas, alternas, son largas y estrechas. El

maíz es originario de América, donde era el alimento básico de las culturas americanas muchos siglos antes de que los europeos llegaran al Nuevo Mundo.

El maíz es un alimento básico para el hombre. Constituye una fuente excelente de hidratos de carbono; el grano de maíz posee un 13% de proteínas y un 7% de grasas, por lo que la dieta debe complementarse con alimentos proteicos.

El maíz se utiliza para consumo humano pero principalmente para alimentar el ganado (cerdos, ganado vacuno y aves de corral). Además tiene un gran número de aplicaciones industriales como la producción de glucosa, alcohol o la obtención de aceite y harina [2].

La mazorca de maíz y sus desechos, hojas, tallos, raíces y orujos contiene gran cantidad de furfural, un líquido utilizado en la fabricación de fibras de nylon y plásticos de fenol-formaldehído, el refinado de resinas de madera, la obtención de aceites lubricantes a partir del petróleo y la purificación del butadieno para producir caucho sintético [3].

Pero el llamado *olote* o *tusa del maíz* (Figura 1), conocido en Centroamérica como corazón del maíz, es un desecho industrial producido a gran escala durante el desgranado que sufre el maíz cuando es procesado. De este desecho se produce un tipo de ceniza, un tipo de material inorgánico, producto de la calcinación de la tusa [2].



Figura 1. Tusa del maíz.

La ceniza de la tusa del maíz es un residuo sólido producto de la combustión. Si la combustión ha sido completa, la ceniza es exclusivamente inorgánica. Por lo general, la

ceniza de la madera o cualquier material vegetal similar, consiste principalmente en carbonato de sodio y carbonato de potasio [3].

Las cenizas de la tusa de maíz están compuestas por un aglomerado de microesferas (cenoesferas y pleuroesferas) de hasta cientos de micras de diámetro, constituidas generalmente por hierro, sodio, potasio, calcio, fósforo, titanio y azufre [4].

Las cenizas provenientes de este tipo de material se caracterizan por una distribución granulométrica fina y altos contenidos en aluminio y silicio y en fases reactivas. Debido a estas propiedades, estas cenizas son una excelente materia prima para la síntesis de zeolitas mediante activación hidrotermal alcalina. [5].

ZEOLITAS

Las zeolitas son medios porosos altamente cristalinos constituidos de poros de dimensiones moleculares y constituyen un grupo de aluminosilicatos hidratados compuesto por tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y $[\text{AlO}_4]^{5-}$, los cuales comparten uno de sus vértices para formar estructuras abiertas altamente estables. El nombre de zeolita proviene de dos raíces *Zeos*: hervir; *Lithos*: piedra. El nombre resultante “*piedra hirviente*” no corresponde a un capricho de su descubridor, el mineralogista sueco Baron Axel Fredrick Cronstedt, quien, en 1756, detectó algunas variedades presentes como cristales bien definidos en las cavidades de las rocas basálticas, sino el hecho de ser los únicos sólidos que hierven al ser calentados a la llama con bórax en un tubo de ensayo abierto [6].

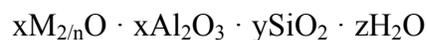
Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos naturales o sintéticos, cuyas estructuras presentan cavidades con aberturas aproximadamente circulares de diámetros únicos que oscilan entre 2 y 10 Å. El tamaño de estos canales impide la entrada de moléculas voluminosas, por lo que, también, se les conocen como tamices moleculares [2]. Éstas se hallan en una variedad de regiones del mundo, donde la actividad volcánica prehistórica ocurrió cerca del agua, o donde el agua ha estado presente por milenios desde las erupciones [6, 7].

En la actualidad se han identificado y catalogado, por la *Asociación Internacional de Zeolitas*, aproximadamente 600 zeolitas, de las cuales 40 de ellas son naturales. Si se incluyeran las estructuras cristalinas similares (pero que utilizan otros elementos), estos números aumentarían diariamente [8].

Las zeolitas generalmente se encuentran en la naturaleza en forma de rocas, de tamaños de grano superiores a los que son sintetizados en condiciones de laboratorio. Esto es debido a que estos cristales crecen muy lentamente, estos pequeños granos pueden transportar rápidamente la molécula adsorbida en el área de adsorción. El flujo de aire con el lecho de zeolita en polvo crea una gran pérdida de presión. Se han desarrollado zeolitas granulares, en las cuales los granos se adhieren entre sí para crear canales más grandes, y como resultado hay menos resistencia al flujo de aire [8].

PROPIEDADES DE LAS ZEOLITAS

La fórmula estructural de una zeolita está basada en tetraedros que están formados por cuatro átomos de oxígeno enlazados con un átomo de silicio por medio de sus cuatro electrones de valencia y puede apreciarse en la Figura 2. Estos tetraedros se conectan en los vértices a través de los átomos de oxígeno para formar los cristales. Cuando el aluminio está presente durante la formación de los cristales, se sustituye isomórficamente el silicio por aluminio, el cual tiene solamente tres electrones de valencia. El electrón de valencia que falta es proporcionado por un átomo de hidrógeno o de sodio, debido a que estos elementos se encuentran típicamente en el agua hidratante. La celda unitaria cristalográfica de las zeolitas generalmente es representada por:



donde M representa un catión intercambiable de valencia n , generalmente un elemento del grupo 1 o 2, aunque otro metal o cationes orgánicos pueden balancear la carga negativa creada por la presencia de aluminio en la estructura [9].

Este tipo de estructura le confiere ciertas propiedades intrínsecas, la más resaltante de éstas es que el agua puede pasar fácilmente por los canales y, en este proceso, iones en solución pueden ser cambiados por iones de la estructura mediante proceso de intercambio iónico. Además, las zeolitas pueden adsorber moléculas en su gran área interna, siempre que puedan pasar por las ventanas. Son excelentes catalizadores ácidos. Funcionan como un ácido fuerte (aunque se mantienen como un sólido) cuando la hidratación ha sustituido un hidrógeno, por un electrón de valencia adicional, o un intercambio isoelectrónico con aluminio. Son usadas como tamiz molecular debido a que tiene un tamaño de poro uniforme. Adicionalmente, son metaestables; es decir, es estable siempre que se mantenga a una temperatura y pH adecuados [8, 9, 10].

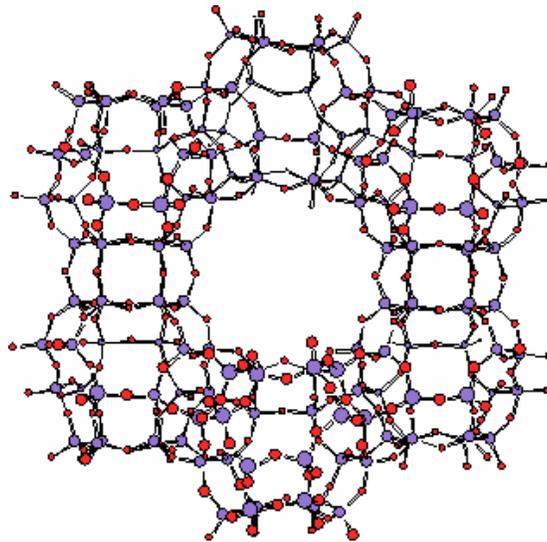


Figura 2. Celda unitaria cristalográfica de las zeolitas [8].

SÍNTESIS DE ZEOLITAS

Los intentos iniciales para sintetizar zeolitas simulaban las condiciones volcánicas [8]. En la actualidad, las zeolitas comerciales para aplicaciones catalíticas son sintetizadas por medio de productos químicos puros.

Cuando la tusa del maíz es calcinada, las cenizas producidas están constituidas por hierro, potasio, azufre, además, de silicio como elemento mayoritario, el cual es el

principal elemento presente en la composición de las zeolitas [7, 8, 9, 10]. Debido a esto y al alto contenido de fases reactivas de las cenizas y la granulometría fina de las mismas, constituyen una materia prima excelente para la síntesis de estos materiales microporosos.

Dado el grado de pureza que este tipo de zeolitas exige, hasta ahora, no se han podido sintetizar a partir de cenizas, pero se espera que las zeolitas obtenidas a partir de estos residuos puedan competir con algunas zeolitas en aplicaciones tales como: adsorbentes en filtros de agua y aire [9], capas aislantes en los terrenos de industrias nuevas [10], aislantes inferiores de los depósitos de residuos [10], en limpieza de suelos [11], aplicaciones agrícolas [10, 12], tratamiento de efluentes residuales metalúrgicos [13], efluentes de plantas de agua residuales y tratamiento de las aguas residuales agrícolas, principalmente, para la captación de iones [13], captación de gases como SO_x, NO_x [9, 14], intercambiadores iónico [15-25], control de olores [13, 14], entre otras aplicaciones futuras.

La obtención de zeolitas a partir de cenizas se realiza por medio de la activación hidrotermal alcalina (adición de soluciones de hidróxidos). El principal producto de reacción en este proceso es un gel de silicoaluminato sódico (gel N-A-S-H), amorfo a la difracción de rayos X, que presenta estructura tridimensional. Estos materiales, a los que genéricamente se les denomina polímeros inorgánicos alcalinos, y también geopolímeros, geocementos y zeocerámicas, pueden presentar una amplia variedad de propiedades y características. Los rendimientos de conversión de las cenizas en zeolitas reportados pueden variar de entre el 50 a 75% [16].

Los parámetros más importantes a tener en cuenta en este tipo de proceso de zeolitización son:

Composición química de las cenizas

El contenido de metales alcalinos [27, 28] y la relación Si/Al [29] condicionan el tipo de zeolita obtenida. Las zeolitas con bajo contenido de silicio presentan un mejor

comportamiento en cuanto a la capacidad de intercambio iónico, una alta selectividad por moléculas polares y un gran volumen de poro [30].

Composición de la solución activante

Las zeolitas son estables a valores de pH alto y son, así, sintetizadas por la adición de soluciones de hidróxidos. Se han utilizado soluciones de hidróxido de sodio, potasio, calcio, bario, litio y estroncio. En algunos casos, se han utilizado otros activantes como cloruros, carbonatos, silicatos y aluminatos para influir en el tipo de zeolita obtenida. Sin embargo, los mecanismos relacionados con el proceso no están aún muy bien comprendidos.

Relación líquido/sólido (L/S)

La relación L/S influye en el rendimiento de la reacción y en el tipo de zeolita formada. La relación L/S de los experimentos reportados está entre 2 y 50 ml·g⁻¹ [26]. Este factor es de gran importancia desde el punto de vista económico, pues, el elevado consumo de agua, el secado de las cenizas y tratamiento de las soluciones para su reutilización ocasionan gastos adicionales.

Temperatura

Los experimentos más frecuentes se han realizado con temperaturas entre 20 y 250°C. Con temperaturas inferiores a 150°C, parece que se sintetizan la mayor parte de las zeolitas, exceptuando a la cangrenita que se obtiene a temperatura por encima de 200°C [27, 32].

Tiempo de activación

Se han realizado experimentos en donde los tiempos de activación necesarios para la obtención de zeolitas son reducidos desde 24-48 h a tan solo 30 min por medio del uso de microondas [18], pero con los métodos convencionales se puede llegar a necesitar desde horas hasta días [30].

Una realidad muy visible en la actualidad es la gran cantidad de desechos producidos por la mayoría de las industrias con el fin de sustentar la demanda en el consumo que exige nuestra sociedad.

En las industrias mundiales, y especialmente la venezolana, es muy común encontrar grandes desechos en las cercanías de éstas, como es el emanado por las industrias de alimentos. Generalmente, algunos de estos desechos industriales van a parar a rellenos sanitarios o espacios destinados para este fin, pero la mayoría son arrojados al medio ambiente, ocasionando un daño que en la mayoría de los casos es irreversible [6].

El aumento progresivo en la producción de residuos de cenizas en las grandes industrias del mundo trae consigo el reciclaje o reutilización de dichos productos, ya que éstos son una fuente de contaminación ambiental inminente por el almacenamiento indiscriminado de dichos residuos.

Debido a este problema, éstos son utilizados como materia prima para rellenos inertes y funcionales, adsorbentes, inmovilizadores y materiales de construcción de alto valor. Además, es importante reconocer que estos desechos están compuestos generalmente por más de 70% de material cristalino de aluminosilicatos por lo que pueden ser aprovechados para sintetizar zeolitas de gran valor comercial.

En la ceniza de la tusa de maíz, la presencia de residuos de carbono y metales pesados ha limitado el uso de este tipo de cenizas hasta ahora, pero se conoce que es una fuente rica de Si y Al para la síntesis de minerales industriales. Por ejemplo, para la síntesis de materiales cerámicos, filtros de membrana cerámica, zeolitas y geopolímeros [31].

Utilizando variaciones adecuadas en las condiciones de síntesis de zeolitas y debido a las propiedades que presentan los residuos industriales provenientes de las cenizas de la tusa de maíz se ha planteado emplear estos residuos preconcentrados como posible fuente de silicio y aluminio para la obtención de zeolitas con diferentes grados de pureza con potenciales aplicaciones futuras.

La habilidad de usar las cenizas de la tusa del maíz para la obtención de zeolitas es por consiguiente económica y medioambientalmente importante. Según un estudio reciente, la proporción global reciclada de esta clase de cenizas durante los años noventa era tan baja como un 15%; excluyendo algunos procesos que usan este tipo de cenizas como rellenos sanitarios y para materiales peligrosos [32]. La mayoría de este tipo de ceniza es usada en aplicaciones relacionadas a la construcción que incluyen el cemento, la fabricación y producción de ladrillos como agregados de peso ligero y como aditivos para cerámicas.

Hasta ahora, no se han podido sintetizar zeolitas a partir de los residuos producidos por las cenizas para aplicaciones catalíticas, puesto que éstas necesitan un alto grado de pureza, pero se espera que las zeolitas obtenidas a partir de estos residuos puedan competir con algunas zeolitas existentes actualmente.

Por lo tanto, este estudio pretende optimizar el rendimiento y mejorar la técnica de conversión en el proceso de síntesis de zeolitas a partir del residuo provenientes de la calcinación de la tusa del maíz, que sean viables a escala industrial, con la finalidad de desarrollar nuevos materiales microporosos medioambientalmente amigables y de bajo costo.

METODOLOGÍA

TOMA DE MUESTRA

Las muestras de cenizas de *tusa de maíz* fueron proporcionadas por el Politécnico de Barquisimeto (50 kg). Estas fueron almacenadas bajo condiciones secas para prevenir la alteración de los constituyentes originales.

CARACTERIZACIÓN DE LAS CENIZAS

La muestra proporcionada fue caracterizada mineralógica, física y químicamente, como se muestra a continuación:

Caracterización mineralógica

La caracterización mineralógica permitió determinar la cantidad relativa de fase vítrea y/o minerales aluminosilicatados que favorecen la síntesis de zeolita con respecto a óxidos y sales de otros elementos que interfieren en la síntesis de las mismas.

Difracción de rayos X

Esta permitió la diferenciación e identificación de las distintas fases mineralógicas presentes en la muestra precursora. Se utilizó un difractómetro Phillips PW 710.

Caracterización física

La determinación de estos parámetros fue de gran importancia debido a que fueron los que directamente influyeron en el proceso de zeolitización.

Humedad y pérdida por incineración

El contenido de humedad y la pérdida por incineración fueron determinados a 105 y 1050°C, respectivamente. Para esto, se pesó 0,5 g de la muestra en un crisol de cerámica tarado y, posteriormente, sometido a calentamiento hasta masa constante. El tiempo de ensayo fue de 24 h en el caso de la humedad y de 4 h para la determinación de las pérdidas por incineración [33].

Superficie específica Brunauer-Emmett-Teller

La superficie específica de las cenizas se determinó utilizando un equipo Micromeritics modelo ASAP 2010, por medio de adsorción y la desorción de nitrógeno en la muestra previamente secada y desgasificada.

Microscopía electrónica de barrido

El análisis morfológico de las cenizas de las partículas fue obtenido utilizando un microscopio de barrido marca Hitachi, modelo S-800FE.

Caracterización química

El contenido de los elementos, tantos mayoritarios como minoritarios, presentes en las cenizas tiene implicaciones importantes, debido al impacto ambiental que se puede llegar a derivar a partir del potencial de solubilización de éstos durante la síntesis de zeolitas, y, *a posteriori*, durante sus diferentes aplicaciones posibles. Los elementos en las muestras fueron determinados por emisión atómica en un plasma inductivamente acoplado de argón, de detección simultánea, marca Termo Jarre Ash, Modelo IRIS-HR.

TRATAMIENTO PREVIO A LA SÍNTESIS

Éste se lleva a cabo con la finalidad de determinar la viabilidad del enriquecimiento de aluminio y silicio en las cenizas, mediante la eliminación total, o al menos parcial, de las principales impurezas que afectan la síntesis de zeolitas, mediante la lixiviación cerrada a temperatura ambiente y a 95°C.

Lixiviación cerrada a temperatura ambiente

La ceniza se mezcló individualmente con agua a temperatura ambiente a diferentes relaciones agua/ceniza. Cada mezcla se agitó durante 24 h, midiéndose continuamente el pH por medio de un medidor Denver modelo Basic 0222683 y la conductividad por medio de un medidor YSI modelo 31a hasta su estabilización. Seguidamente, las muestras fueron filtradas, secadas y analizadas por difracción de rayos X y se compararon los cambios mineralógicos con respecto a la ceniza original.

Lixiviación cerrada a 95°C

El sistema de lixiviación cerrada con calentamiento se realizó con la finalidad de conocer la influencia de la temperatura en la solubilidad de las principales impurezas presentes en las cenizas. Para la realización de este experimento, las cenizas fueron mezcladas en diferentes relaciones agua/ceniza. Posteriormente, se siguió el mismo proceso de la lixiviación cerrada a temperatura ambiente, pero en este caso, se realizó a 95°C.

SÍNTESIS DE ZEOLITAS

Para este estudio, se modificó sucesivamente diferentes factores experimentales, como fueron:

- Temperatura: ambiente y 95°C
- Tiempo de conversión: 12, 24, 36 y 48 h
- Concentración de la solución activante: 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 y 5,0 mol·l⁻¹
- Tipo de activante: NaOH
- Relación activante/cenizas: 1-18 ml·g⁻¹

Estos factores se estudiaron para observar la forma en que afectan al proceso de síntesis y su influencia en la obtención de una u otra zeolita; y posteriormente, fueron caracterizados para su identificación.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CARACTERIZACIÓN DE LA TUSA DE MAÍZ

Humedad y pérdida por incineración

La caracterización física de las cenizas estudiadas se realizó a través de los análisis de contenido de humedad y la pérdida por incineración, debido a que estos parámetros influyen directamente en la reactividad de las cenizas para la síntesis de las zeolitas. Un contenido alto de humedad o de pérdidas a la incineración influye negativamente en el proceso de conversión a zeolita.

En las Tablas 1 y 2 se resumen los resultados obtenidos para ambos parámetros a temperatura ambiente y a una temperatura de 95°C respectivamente.

Tabla 1. Humedad y pérdidas por incineración de las cenizas de la tusa de maíz a temperatura ambiente.

Muestras	%Humedad	%Incineración
Ceniza de tusa de maíz	1,32	16,92
Agua/Ceniza	20	16,94
	40	17,02
	60	16,86
	80	17,05

Como se observa en los distintos sistemas de estudios, se evidencia un bajo contenido de humedad (<1,5%) y un porcentaje a la incineración considerablemente bajo (<18,0%), indicando que el proceso de incineración inicial es bastante eficiente. Una elevada humedad produciría una disminución en el área superficial del material, reduciendo los sitios activos del mismo. Los datos anteriormente mostrados permiten inferir que la ceniza de tusa de maíz, posee un alto grado de sitios activos para la síntesis de nuevos materiales.

En este mismo caso, la pérdida a la incineración posiblemente se deba a la presencia de inquemados o de fases minerales inestables a altas temperaturas, los cuales no afectan de

modo significativo la eficiencia del material para este tipo de síntesis, pero deben considerarse como una impureza poco reactiva, a la hora de realizar la preparación.

Tabla 2. Humedad y pérdidas por incineración de las cenizas de la tusa de maíz a una temperatura de 95°C.

Muestras		%Humedad	%Incineración
Ceniza de tusa de maíz		1,34	16,90
Agua/Ceniza	20	1,31	16,91
	40	1,38	17,00
	60	1,41	16,80
	80	1,35	17,00

Estos datos permiten decir que, las cenizas de tusa de maíz es una excelente materia prima para la síntesis de las zeolitas, debido a que poseen un contenido de fase reactiva disponible considerablemente alto, a la temperatura en que son realizadas las preparaciones de este tipo de materiales microporosos (60-90 °C) y para las futuras aplicaciones.

CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA DE LA CENIZA DE LA TUSA DE MAÍZ

Difracción de rayos X

Para favorecer la síntesis de productos zeolíticos, es necesario que las cenizas presenten un alto contenido de fase vítrea, así como también, bajos contenidos de óxidos metálicos. La Figura 3 muestra el patrón de difracción de rayos X de la muestra precursora (ceniza de tusa de maíz) tomada entre 5-90°/2θ. En éste se aprecia una reflexión basal a aproximadamente 29,46°/2θ que indica la presencia de una fase cristalina correspondiente al SiO₂ (JCPDS 81-0069)[21], así, como reflexiones de menores intensidades a: 23,16°/2θ correspondiente a H₂Si₂O₅ (JCPDS 74-1548)[21]; 39,50 y 26,74°/2θ asignadas al K₂O (JCPDS 77-2151)[21] y 43,28; 31,58 y 28,44°/2θ debido al FeS (JCPDS 75-2165)[21]. Adicionalmente, se puede apreciar una loma entre 8-15°/2θ característica de un componente amorfo en el precursor.

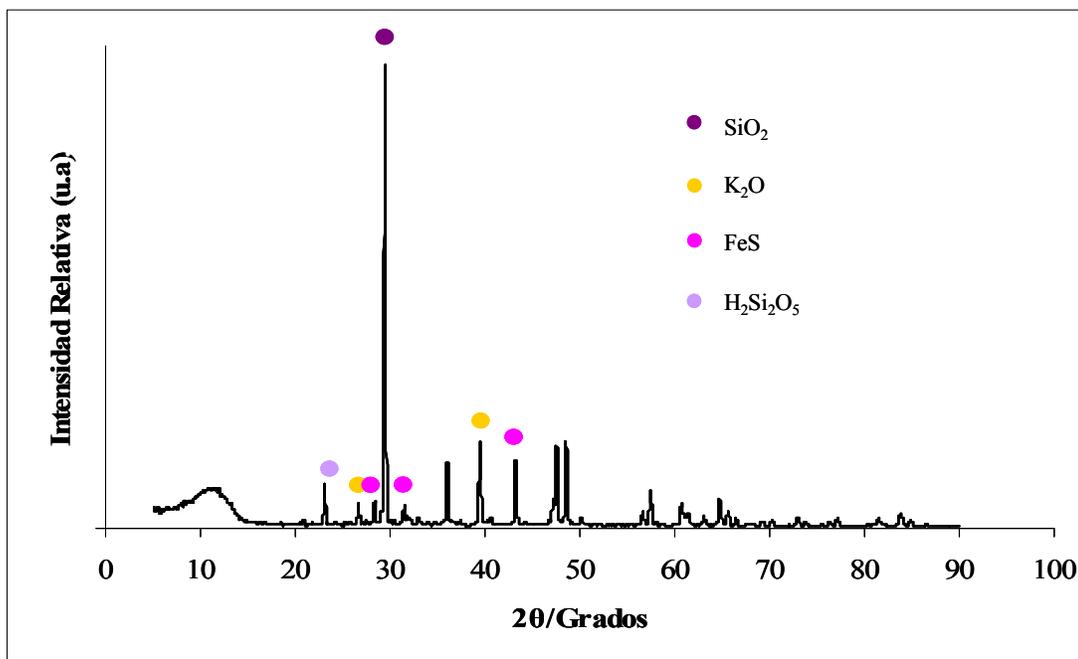


Figura 3. Difractograma de la ceniza de la tusa de maíz estudiada.

Este difractograma junto con los datos obtenidos de humedad y pérdida a la incineración son indicativos que este material puede ser utilizado como fuente de silicio para la síntesis de las zeolitas.

TRATAMIENTOS PREVIOS A LA SÍNTESIS DE LA ZEOLITA

Lixiviación

El objetivo de la lixiviación en ambas temperaturas, es determinar si es viable el enriquecimiento en silicio en las cenizas mediante la eliminación total o al menos parcial de las principales impurezas que afectan el potencial de síntesis de zeolitas.

En este ensayo se hicieron relaciones agua/ceniza de 20, 40, 60 y 80 sometidos a dos temperaturas diferentes, un primer ensayo a temperatura ambiente y otro a 95°C, con el fin de medir los valores de pH y conductividad que se podía obtener en cada ensayo y así obtener la mejor relación para la síntesis de la zeolita.

Las figuras 4, 5, 6, y 7 muestran los resultados de la variación del pH en función del tiempo y los niveles de conductividad iónica obtenidos para los distintos ensayos de lixiviación en cada uno de los sistemas de relación agua/ceniza estudiados durante los primeros 60 minutos, respectivamente.

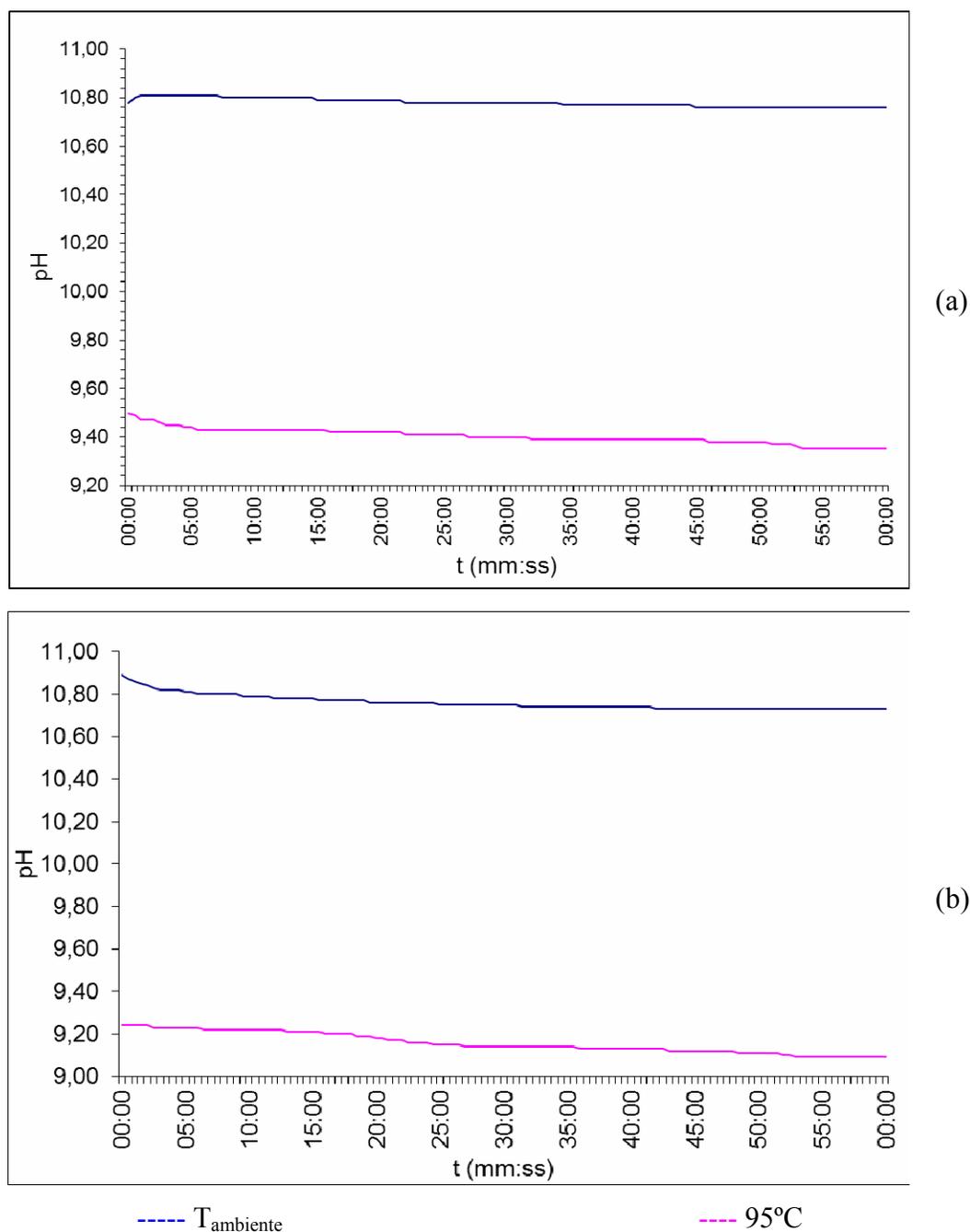


Figura 4. Variación de pH en función del tiempo en la lixiviación a T_{ambiente} y a 95°C para las relaciones agua/ceniza de (a) 20 y (b) 40.

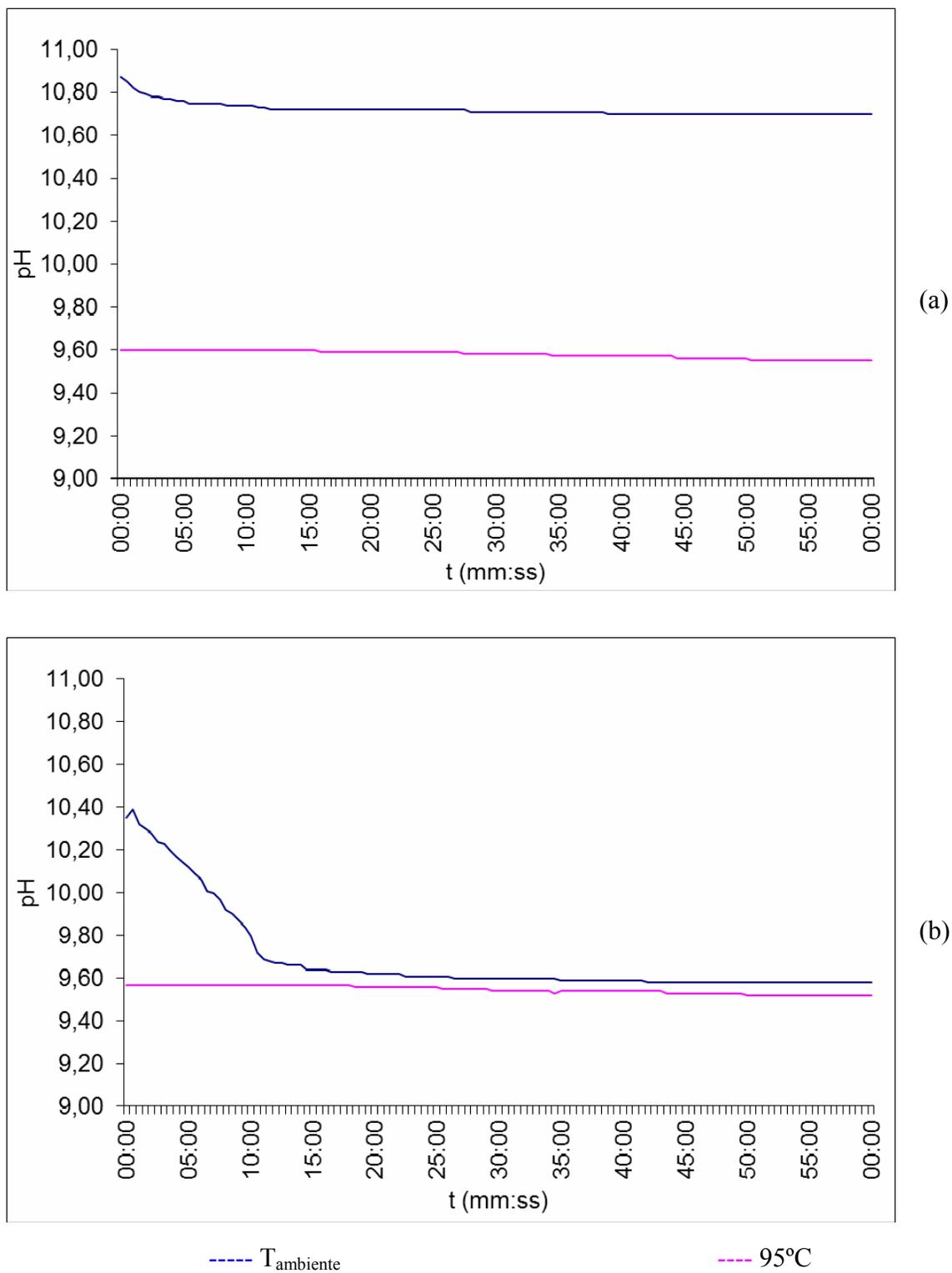


Figura 5. Variación de pH en función del tiempo en la lixiviación a T_{ambiente} y a 95°C para las relaciones agua/ceniza de (a) 60 y (b) 80.

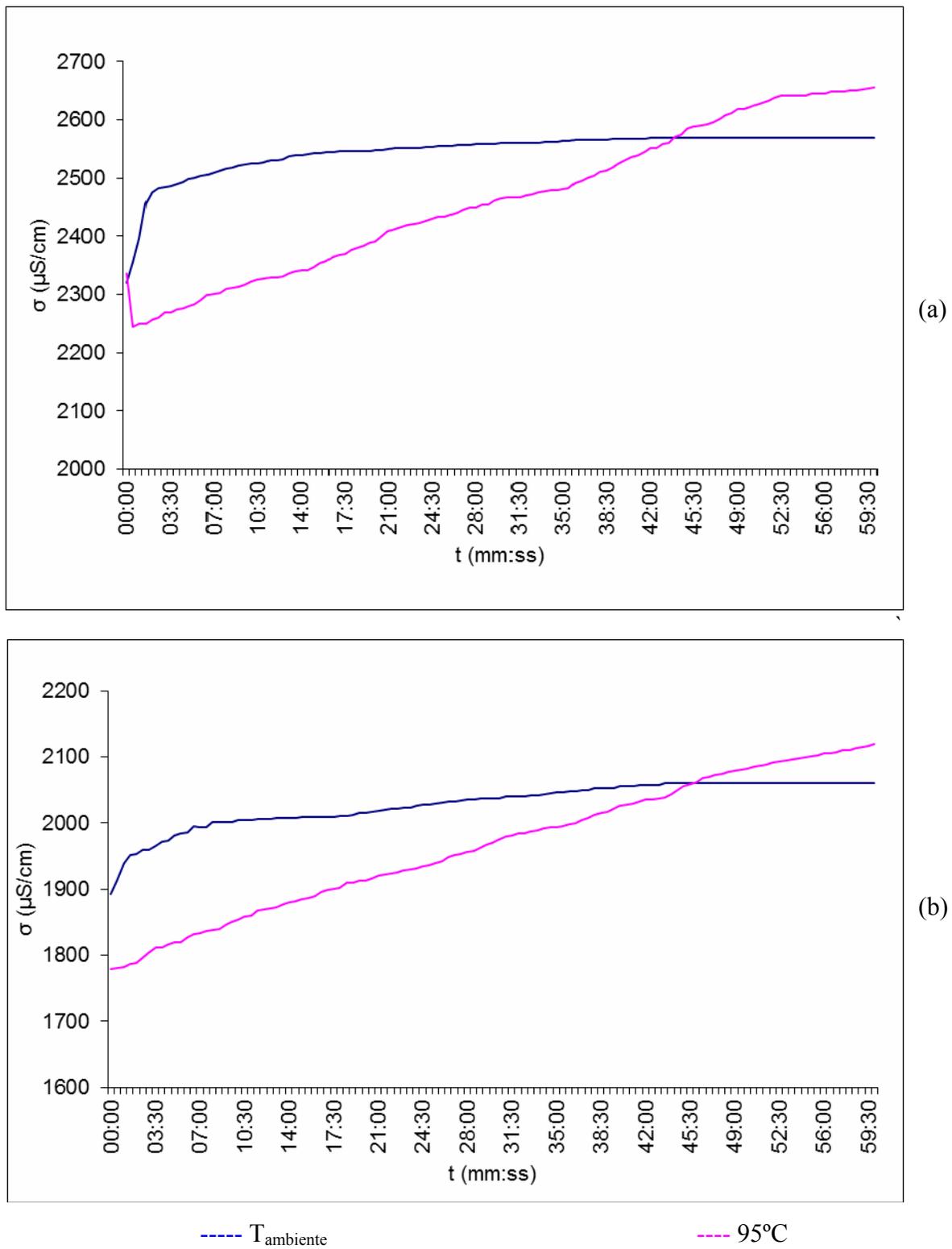


Figura 7. Variación de conductividad en función del tiempo en la lixiviación a T_{ambiente} y a 95°C para las relaciones agua/ceniza de (a) 60 y (b) 80.

En primer lugar, los resultados de las medidas de pH (Figuras 4 y 5) y conductividad iónica (Figuras 6 y 7) durante la lixiviación a temperatura ambiente, demostraron que el equilibrio en todas las relaciones agua/ceniza se alcanza muy rápido (~10 min). Además, se observó una evolución a pH alcalinos y de conductividades altas (~2,00 mS/cm) siendo mayor en el caso de la relación agua/ceniza de 20 (~5,00 mS/cm) (Figura 6 a), que posiblemente sea debido a la mayor cantidad de ceniza utilizada para esta relación, lo que produce una mayor saturación iónica en la solución; es decir, una mayor eliminación de iones del precursor, indicando que ésta puede ser la relación óptima agua/ceniza para la realización de la pre-concentración de fase silíceo ante de la síntesis de las zeolitas. Además, el carácter básico de la solución puede estar asociado a los resultados obtenidos por difracción de rayos X en donde se obtuvo cierta cantidad relativa de FeS, compuesto que se hidroliza de la forma $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Análisis elemental

La Tabla 3 muestra los resultados del análisis elemental de la muestra precursora y las muestras sometidas a lixiviación, determinadas por espectroscopía de emisión óptica en un plasma inductivamente acoplado.

Los datos obtenidos del análisis elemental, permiten describir que la muestra con relación agua/ceniza igual a 20, sometido a lixiviación con una temperatura de 95°C, representa la muestra ideal como precursora para la síntesis de la zeolita como un nuevo subproducto, debido al alto contenido de los elementos Si y Al, necesarios para la formación de este tipo de materiales. Además, las altas conductividades que presentan, provoca la saturación de iones necesarios durante la síntesis.

Como se observa en la Tabla 3, es de notar la presencia de ciertas impurezas dentro esta muestra, siendo la más relevante el Mg, y otros lixiviables solubles que no fueron identificados en el patrón de difracción de rayos X. Estas impurezas tienen un impacto negativo por varias razones, destacándose, en este caso, que algunos óxidos como el de

hierro no son reactivos durante la síntesis de zeolitas y un alto contenido de éstos en las cenizas, reduce el rendimiento de la síntesis.

Tabla 3. Análisis elemental de la muestra precursora y las muestras sometidas a lixiviación, a T_{ambiente} y a 95°C en $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

X*	Madre ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	Relación agua/ceniza ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)							
		20		40		60		80	
		$T_{\text{amb.}}$	95°C	$T_{\text{amb.}}$	95°C	$T_{\text{amb.}}$	95°C	$T_{\text{amb.}}$	95°C
Fe	250,600	0,265	0,131	0,138	0,040	0,012	0,005	---	---
Zn	214,180	0,211	0,109	0,195	0,044	0,089	0,022	---	---
Ca	111,100	7,668	5,536	97,690	76,760	168,200	34,910	253,100	2,246
Al	39,290	1,190	1,142	---	---	---	---	---	---
P	86,870	---	---	---	---	---	---	---	---
Cu	24,600	0,051	0,032	---	---	---	---	---	---
Mg	27,890	7,450	6,599	15,269	16,430	27,400	33,366	38,900	37,190
Si	12,235	9,965	9,002	4,104	3,650	2,427	1,452	---	---
Cr	2,028	0,472	0,022	---	---	---	---	---	---
Ti	0,496	---	---	0,011	---	---	---	---	---
Ni	0,495	---	---	---	---	---	---	---	---
As	0,131	---	---	0,005	---	0,065	---	0,074	---
Pb	0,052	0,027	---	---	---	---	---	---	---

* Elementos detectados. --- No detectado. $T_{\text{amb.}}$ Temperatura ambiente

La presencia de metales pesados como el Ni, Ti, Pb y As, no afectan de manera directa la síntesis de la zeolita, ya que éstos se encuentran a niveles de trazas, y su solubilidad es alta.

MICROANÁLISIS QUÍMICO Y SUPERFICIAL POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y ESPECTROMETRÍA DE ENERGÍA DISPERSA DE RAYOS X (MEB-EDX).

En la figura 8, se presenta la micrografía correspondiente al precursor (tusa de maíz) obtenida por microscopia electrónica de barrido. Esta figura muestra el carácter heterogéneo de partículas de apariencia irregular y rugosa de las cenizas procedentes de esta muestra. Se observa a su vez la presencia de agregados, polvo adherido en la superficie de los granos de cenizas, morfología de bloques y una textura donde los bordes de las partículas presentan superficies angulosas.

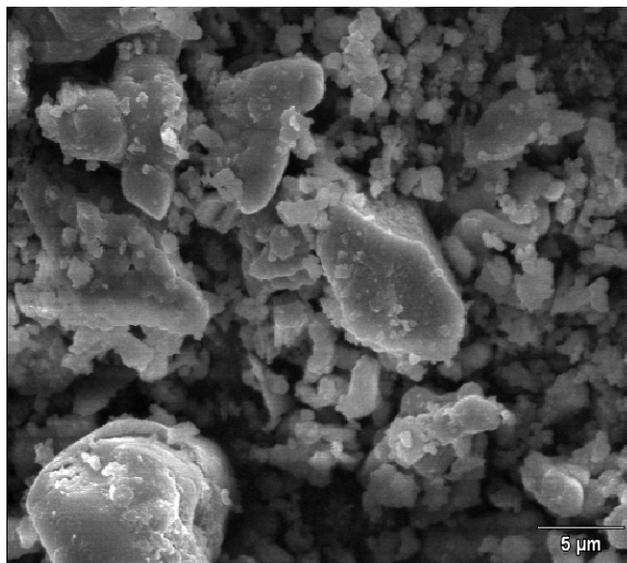


Figura 8. Micrografía por MEB-EDX de la muestra precursora.

Tabla 4. Elementos de la muestra precursora por EDX.

Elemento	Contenido (% masa)
Ca	27,57
O	20,28
Fe	13,8
Sn	6,72
Si	4,58
P	4,45
Na	4,01
Al	3,54
Mn	3,43
Mg	2,77
Cd	2,6
Sb	2,33
Cu	2,06
K	1,86

En la Figura 9, se presenta las micrografías correspondiente a las cenizas lixiviadas a T_{ambiente} de las distintas relaciones agua/ceniza obtenidas por microscopia electrónica de barrido. Esta figura evidencia que las muestras lixiviadas a T_{ambiente} están formadas por un conjunto de micropartículas semiesféricas o por un aglomerado de estas, los cuales están compuestos principalmente por carbonatos amorfos.

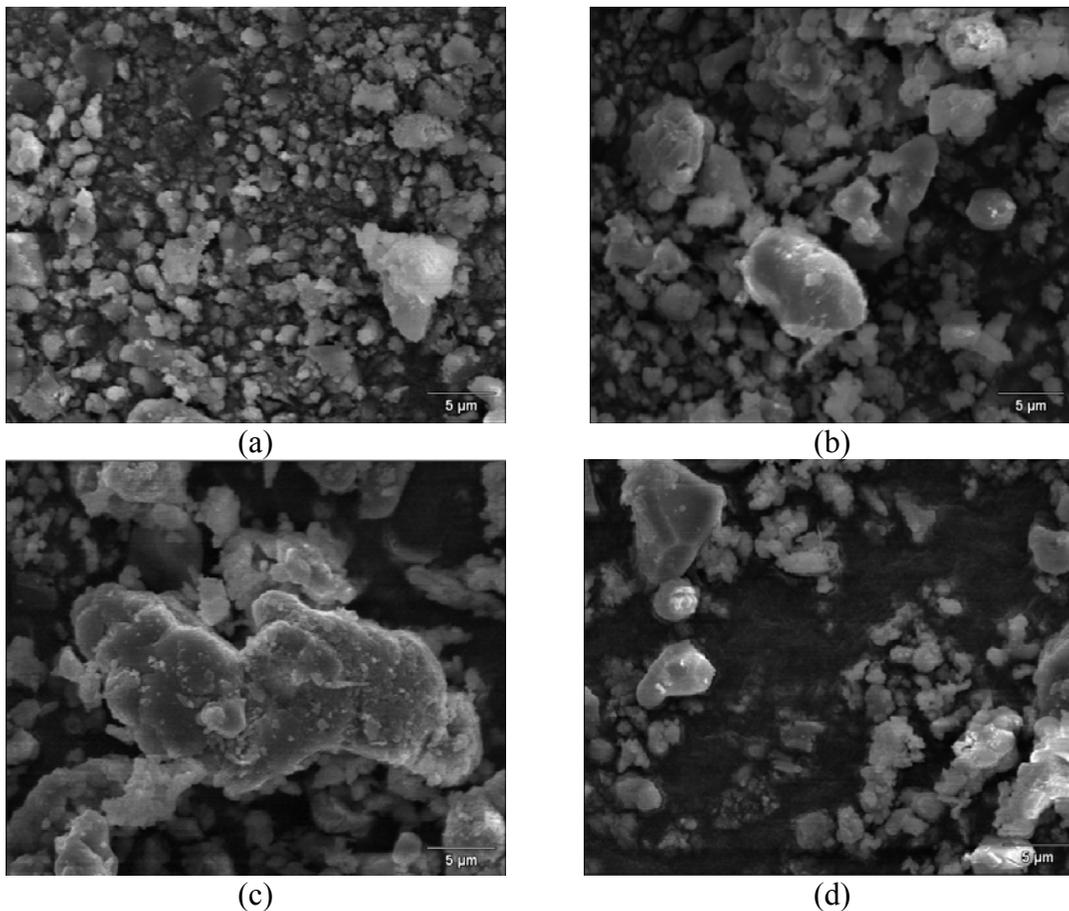


Figura 9. Micrografías por MEB-EDX de las muestras lixiviadas a T_{ambiente} en una relación agua/ceniza de (a) 20, (b) 40, (c) 60 y (d) 80

La microestructura de la mayor parte de las partículas esféricas aluminosilicatadas se caracteriza por una estructura de agregados amorfos dispersos, cuyos huecos se encuentran ocupados por material vítreo de proporciones variables de Ca, y en menor medida de Fe, K y Mg, los cuales se encuentran más dispersos en las relaciones más bajas de agua/ceniza y a relaciones más altas tienden a acumularse.

En la Figura 10, se presenta las micrografías correspondiente a las cenizas lixiviadas a 95°C de las distintas relaciones agua/ceniza obtenidas por microscopia electrónica de barrido. Esta figura evidencia el efecto que trae consigo el aumento de la temperatura en la lixiviación, en la que se observa una tendencia a la aglomeración en una estructura por

bloques con microporos, probablemente de inquemados poco solubles como es el caso de la relación agua/ceniza de 80.

Tabla 5. Elementos de las muestras lixiviadas a T_{ambiente} con relación agua/ceniza de 20, 40, 60 y 80 por EDX.

Elemento	Contenido (% masa)			
	20	40	60	80
Ca	24,94	28,34	27,58	26,16
O	23,15	21,08	21,1	23,25
Fe	12,91	10,51	9,95	9,15
Sn	6,99	7,94	8,56	8,39
Mn	5,86	4,86	4,78	5,56
Si	3,98	3,56	3,16	3,13
Sb	3,89	4,67	4,62	5,07
P	3,78	4,51	5,17	4,99
Al	3,01	2,82	2,39	2,51
Cd	2,86	2,55	4,11	3,39
Cu	2,75	2,78	3,18	3,29
Na	2,71	2,66	2,15	2,01
K	1,64	1,85	1,56	1,55
Mg	1,53	1,87	1,69	1,55

Tabla 6. Elementos de las muestras lixiviadas a 95°C con relación agua/ceniza de 20, 40, 60 y 80 por EDX.

Elemento	Contenido (% masa)			
	20	40	60	80
Ca	35,25	31,5	29,98	28,58
O	27,08	27,42	26,94	27,06
Fe	10,28	11,05	11,97	11,37
Sn	6,27	6,95	7,51	7,17
Mn	5,06	4,97	4,01	5,18
Si	2,5	2,22	2,41	2,81
Sb	2,17	1,87	2,48	2,25
P	3,38	3,58	3,72	3,89
Al	2,02	2,7	2,68	2,78
Cd	2,82	3,17	3,92	4,68
Cu	0,57	0,88	1,12	1,59
Na	0,87	0,96	0,95	0,81
K	0,72	0,85	0,54	0,12
Mg	1,01	1,88	1,77	1,71

Los pequeños aglomerados dispersos de partículas irregulares que se observan en todos los casos en esta figura 10, tienen igual similitud a las micrografías anteriores, probablemente siendo parte de los contaminantes presentes en las muestras y que van desapareciendo a medida que aumenta la relación agua/ceniza.

La variedad de partículas de tamaños finos y grandes, tanto esféricos como en un alto contenido de formas irregulares, presentes en las micrografías mostradas en las figuras 8, 9 y 10 es característico de la presencia de cenizas con alto contenido en calcio y de algunos aluminosilicatos con porosidad muy elevada, lo cual coincide con los datos indicados en las tablas 4, 5 y 6 del contenido porcentual de los elementos presentes en la muestra por esta técnica, al igual que los datos reportados por ICP.

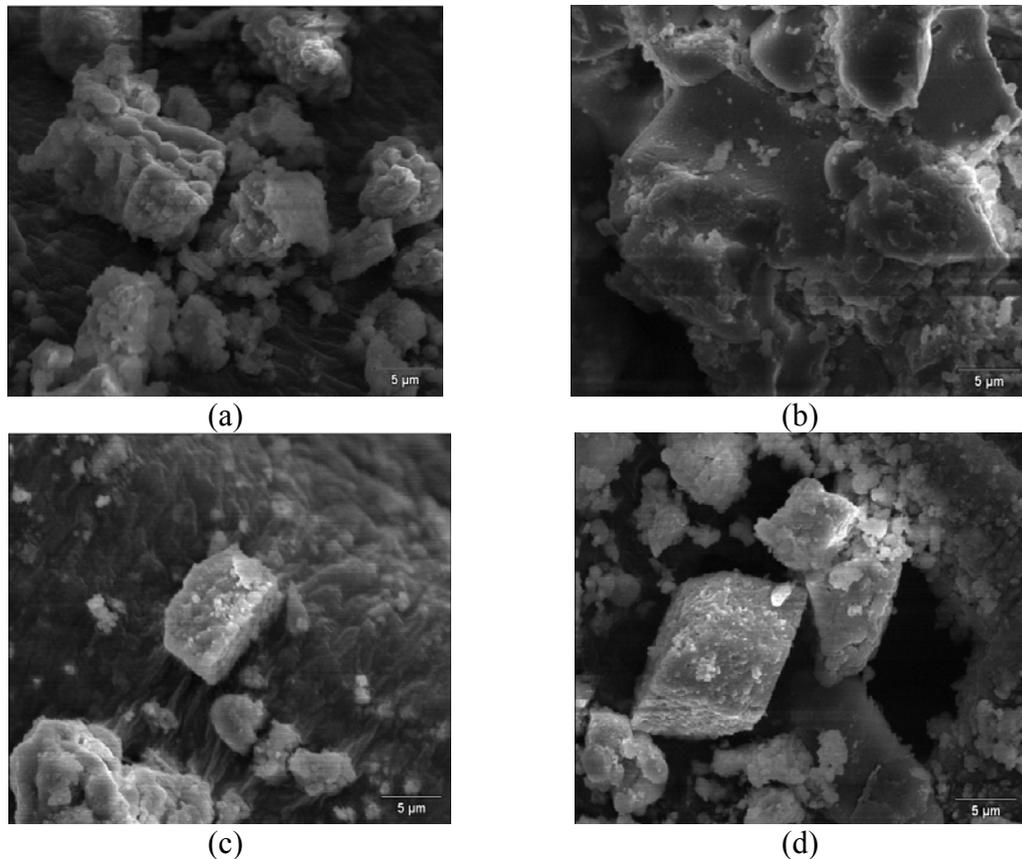


Figura 10. Micrografías por MEB-EDX de las muestras lixiviadas a 95°C en una relación agua/ceniza de (a) 20, (b) 40, (c) 60 y (d) 80

En estas tablas 4, 5 y 6, también se observan la presencia de algunos elementos como el Cd, Sb, Cu, Mg, entre otros, los cuales pueden provenir de los procesos de incineración industrial y al manejo previo al que fue sometido la tuza de maíz, que por su baja concentración y alta solubilidad, no influyen de manera directa en los procesos de síntesis de zeolitas, pero si son considerados contaminantes.

Microscopía Electrónica de Trasmisión (MET)

La Figura 11, muestra el análisis de la estructura interna de la ceniza precursora por microscopía electrónica de trasmisión.

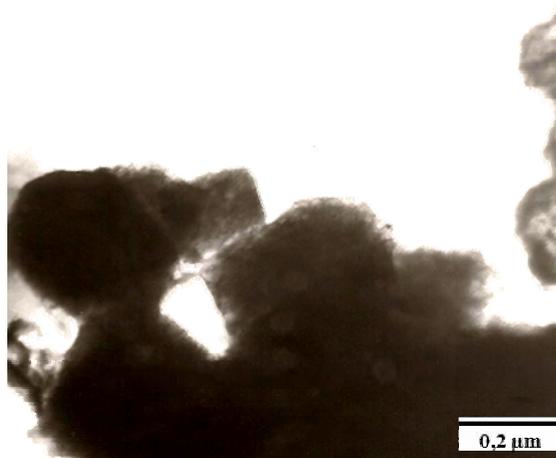


Figura 11. Micrografía por MET de la muestra precursora.

Para la muestra precursora se observa una morfología variada formada por aglomeraciones de compuestos orgánicos e inorgánicos que permiten la absorción de agua.

Por otro lado, la Figura 12, muestra las micrografías obtenidas por MET para las muestras lixiviadas a T_{ambiente} , la cual en todos los casos hubo variación notable en la morfología, observándose partículas grandes, quizás por la presencia de agua en la matriz y, además, fibrillas y láminas irregulares para la relación agua ceniza de 20.

A medida que aumenta la relación agua/ceniza, los aglomerados van disminuyendo, observándose mayor dispersión en las relaciones de 40, 60 y 80, observándose algunas partículas muy pequeñas posiblemente de óxido de Fe u otros contaminantes solubles.

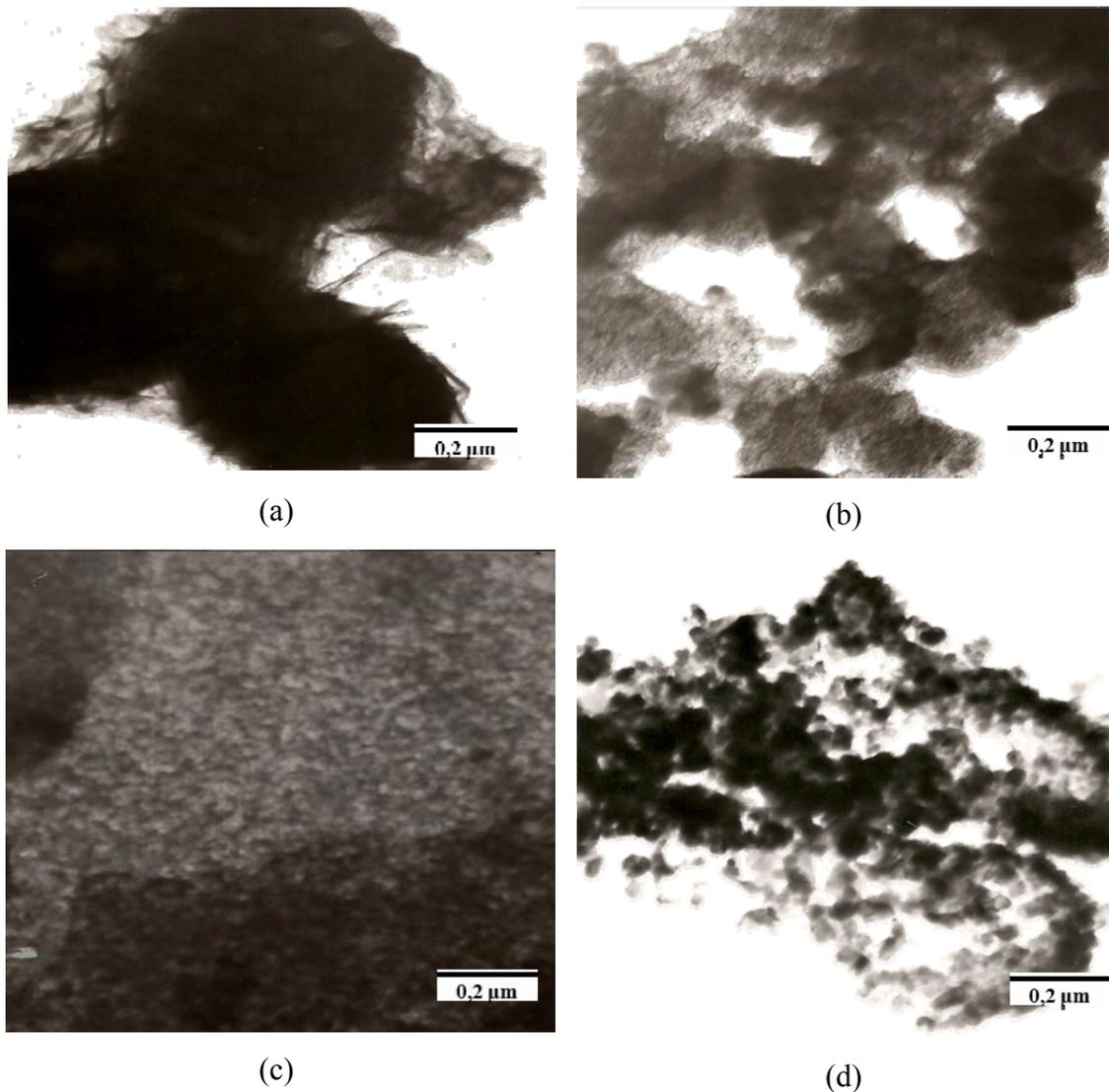


Figura 12. Micrografías por MET de las muestras lixiviadas a T_{ambiente} en una relación agua/ceniza de (a) 20, (b) 40, (c) 60 y (d) 80

Para la relación agua/ceniza de 60, se observó una lámina completa regular con una zona oscura y una más clara, presentando una porosidad en esta última, constituida por partículas pequeñas del orden de los nanómetros. Estas partículas nanométricas también

se encuentran en forma de aglomerados en la muestra con relación 80, observándose zonas oscuras con una alta densidad de estas partículas aglomeradas.

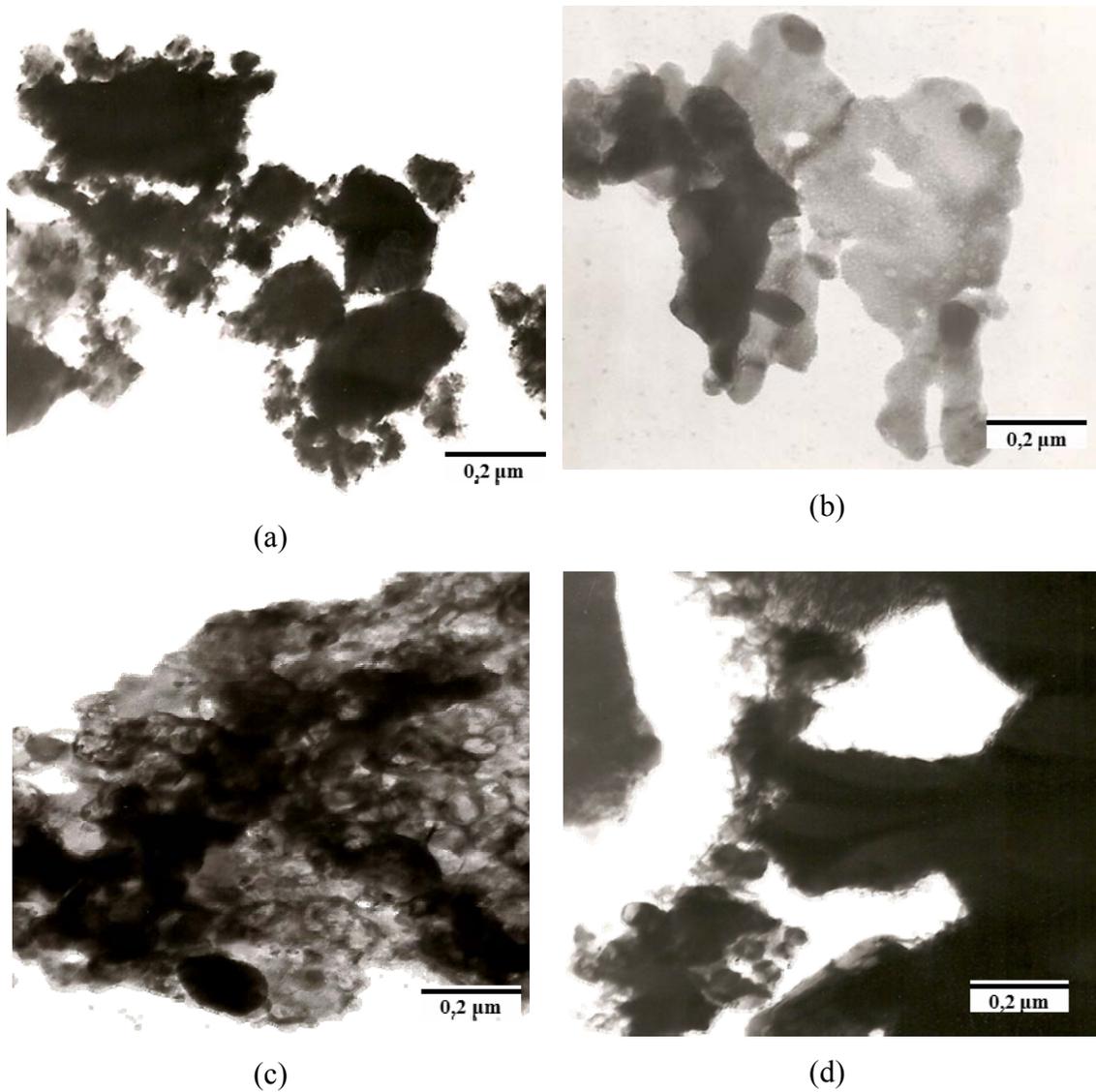


Figura 13. Micrografías por MET de las muestras lixiviadas a 95°C en una relación agua/ceniza de (a) 20, (b) 40, (c) 60 y (d) 80

La Figura 13, muestra las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de transmisión para las muestras lixiviadas a 95°C. Al igual que las estudiadas a T_{ambiente} , para la relación agua/ceniza de 20 se observa una morfología irregular formada por

aglomeraciones de pequeñas partículas. Estas aglomeraciones van aumentando a medida que aumenta la relación agua/ceniza, en el caso de la relación de 40 se observa una morfología altamente porosa (zona más clara) y un aglomerado irregular de partículas de forma ovalada (zonas oscuras). Luego para las relaciones 60 y 80 estas aglomeraciones son más completas, con partículas más grandes que en los casos anteriores.

Difracción de Rayos X

El patrón de difracción de rayos X tomado entre $5-90^\circ/2\theta$, de las muestras lixiviadas a T_{ambiente} (Figura 14) y a 95°C (Figura 15) a distintas relaciones agua/ceniza muestran un patrón similar a la mostrada por la muestra precursora.

En estas Figuras, se aprecia una marcada reflexión basal a aproximadamente $29,46^\circ/2\theta$ que indica la presencia de una fase cristalina correspondiente al SiO_2 (JCPDS 81-0069)[16], así, como reflexiones de menores intensidades a: $23,16^\circ/2\theta$ correspondiente a $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (JCPDS 74-1548)[16]; $39,50$ y $26,74^\circ/2\theta$ asignadas al K_2O (JCPDS 77-2151)[16] y $43,28$; $31,58$ y $28,44^\circ/2\theta$ concedida al FeS (JCPDS 75-2165)[16], adicionalmente, se puede apreciar una loma entre $8-15^\circ/2\theta$ característica de un componente amorfo del precursor.

El tipo de cenizas volantes son muy heterogéneas, irregulares y en agregados de micras a centímetros. Las principales fases cristalinas presentes en las cenizas volantes formadas por la combustión de carbón bituminoso son: mullita, cuarzo, magemita/hematita y cal, mientras que las fases cristalinas en carbones lignita y con alto contenido de calcio son: cuarzo, cal, anortita, mullita y anhidrita [4].

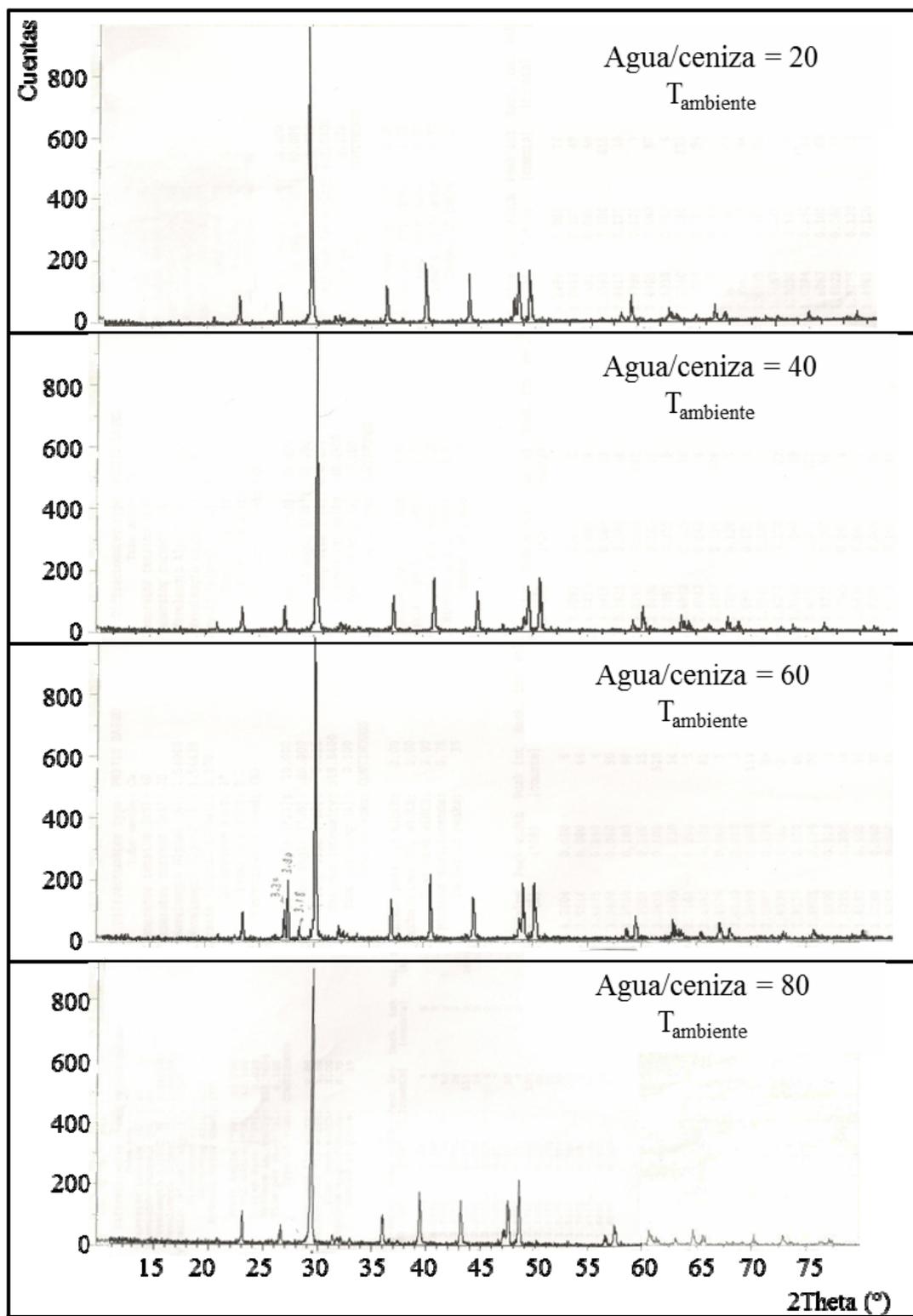


Figura 14. Difractogramas de rayos X de las muestras lixiviadas a T_{ambiente} .

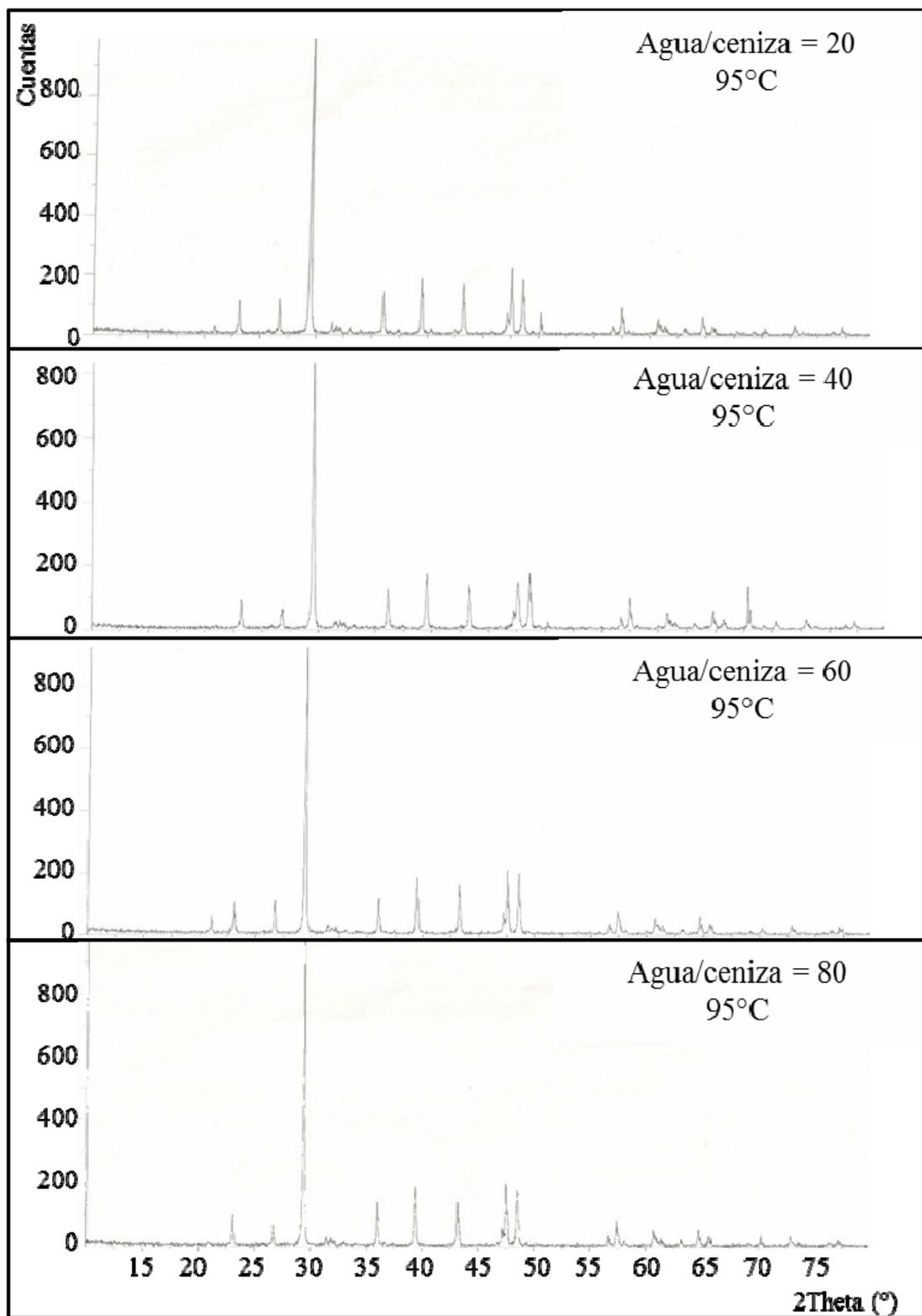


Figura 15. Difractogramas de rayos X de las muestras lixiviadas a 95°C

SÍNTESIS DE LAS ZEOLITAS

Con los datos obtenidos de la caracterización física y química de las cenizas de la tusa de maíz, se empezaron a realizar los experimentos de síntesis de zeolitas con el fin de estudiar la forma en que estas características condicionan el proceso de zeolitización y, su influencia en la obtención de los diferentes tipos de zeolitas.

Los mejores rendimientos de síntesis de zeolitas se obtienen por activación hidrotermal de la ceniza volante en medio alcalino [38]. Además, parece aceptarse que la solución activante que conllevan a una eficiencia de síntesis es el NaOH [37, 38].

En base a lo anteriormente mencionado, los experimentos se realizaron en un sistema cerrado utilizando bombas de digestión Parr, en la cual se agregó la ceniza junto con la solución activante, variándose la concentración de esta última solución y su relación con la cantidad de ceniza, también se determinó la influencia de la variación de la temperatura y el tiempo de digestión. Solo se usaron muestras de la ceniza lixiviada a 95°C con relación de 20 en agua/ceniza, ya que esta última es la que poseía mayor conductividad.

En todos los casos, para el calentamiento de las bombas se utilizó una estufa de laboratorio con controlador de temperatura.

Difracción de Rayos X

En base a la bibliografía consultada, para la realización de la síntesis de las zeolitas se utilizaron dos relaciones de solución activante/ceniza, 18 y 2 ml·g⁻¹. La primera relación persigue obtener la disolución total de todas las fases aluminosilicatadas para la obtención del máximo rendimiento de síntesis posible para la ceniza. La segunda relación (2 ml·g⁻¹) se aproxima a posibles procesos industriales [34, 36-38].

La Figura 16, muestra el difractograma por rayos X obtenido de la prueba preliminar de las síntesis de zeolitas. En este ensayo, se utilizó la solución activante de NaOH a una

concentración de $3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, a una relación solución activante/ceniza de $18 \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$, colocándose en digestión por 24 horas a una temperatura de 60°C .

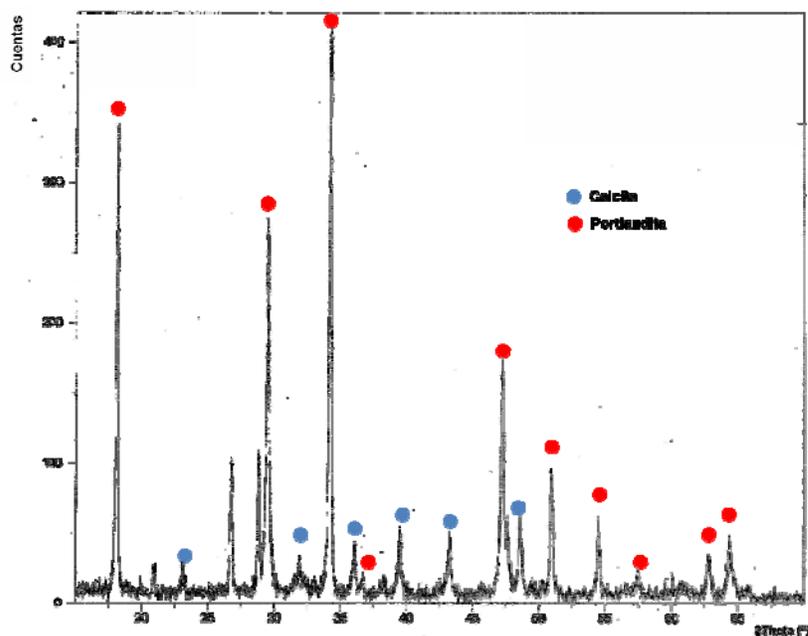


Figura 16. Diffractograma de rayos X de la zeolita sintetizadas con $\text{NaOH } 3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a 60°C por 24 h.

La Figura 17, por otro lado, muestra el diffractograma por rayos X de la zeolita sintetizada utilizando una solución activante de NaOH a una concentración de $5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, con una relación solución activante/ceniza de $2 \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$, colocándose en digestión por 48 horas a una temperatura de 90°C .

En estas Figuras, 16 y 17, las fases inorgánicas mayoritarias presentes probablemente son atribuidas a la calcita (CaCO_3 JCPDS 05-0586) evidenciadas en las reflexiones de $29,40^\circ$; $31,42^\circ$; $35,96^\circ$; $39,39^\circ$; $43,14^\circ$ y $48,51^\circ/2\theta$. También se observan reflexiones características de la portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ JCPDS 72-0156) a los $12,71^\circ$; $29,72^\circ$; $34,17^\circ$ y $47,25^\circ/2\theta$ al igual que otras de menor intensidad, características de este material. En la figura 17, adicionalmente se observan reflexiones a los $33,09^\circ$; $34,90^\circ$; $38,17^\circ$ y

41,88°/2θ así como otras de menor intensidad atribuidas a la natrita (Na_2CO_3 JCPDS 37-0451).

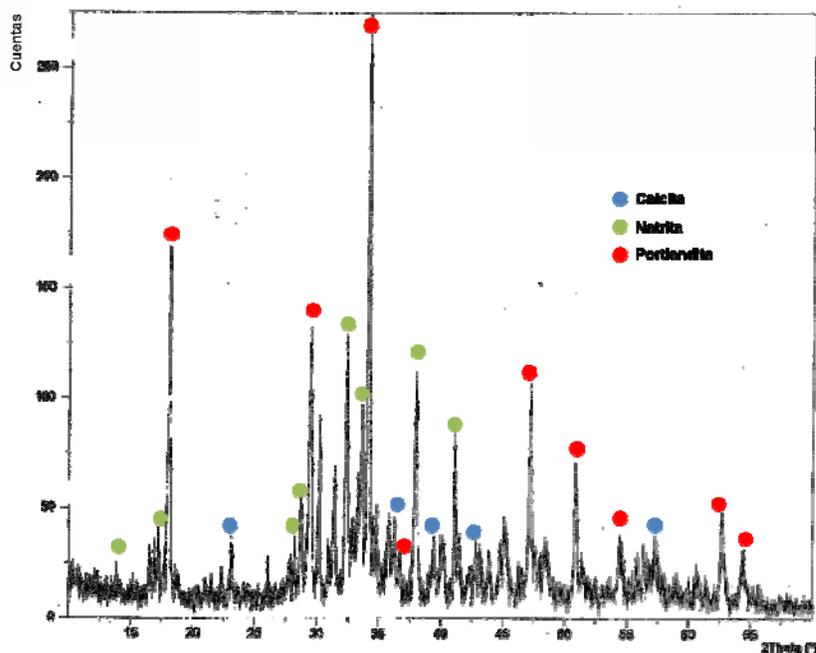


Figura 17. Difractograma de rayos X de la zeolita sintetizada con NaOH $5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a 90°C por 48h.

Tanto el tiempo como la temperatura influyen especialmente en el tipo de zeolita formada y en el crecimiento de los cristales, obteniéndose nuevos productos o un mayor tamaño de los cristales de zeolitas a mayor tiempo de activación [37].

En la síntesis preliminar de zeolitas por conversión alcalina de las cenizas de la tuza de maíz, los resultados obtenidos describen lo que se puede denominar una primera etapa del proceso de zeolitización, el cual representa los primeros estadios de la reacción, en la que se produce la disolución de sílice y alúmina, en primer lugar de la fase vítrea y posteriormente de las fases cristalinas.

Como el proceso fue realizado en bombas Parr, indica que no es un proceso continuo, por tanto, este proceso se puede diferenciar de una segunda etapa de disolución, donde la sobresaturación de la solución activante da lugar a la precipitación de zeolitas [37].

Por tanto, luego de la obtención de los resultados en la primera etapa del proceso de zeolitización, se pudo conocer parte de la composición mineralógica que se encontraba en la muestra de ceniza lixiviada a 95°C con relación de 20 en agua/ceniza, lo que permitió la realización de nuevos ensayos aumentando, en cada uno de los casos anteriores, el tiempo y la temperatura del proceso. Comparando con datos de la bibliografía consultada y deteniendo la reacción al obtener la precipitación de zeolitas.

A continuación se presentan los resultados finales de este proceso, algunos difractogramas de rayos X intermedios se describen en el apéndice.

La Figura 18, muestra el difractograma por rayos X, obtenido de la prueba de síntesis de zeolitas utilizando la solución activante de NaOH a una concentración de $3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, una relación solución activante/ceniza de $18 \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$, colocándose en digestión a una temperatura de 150°C por 5 días.

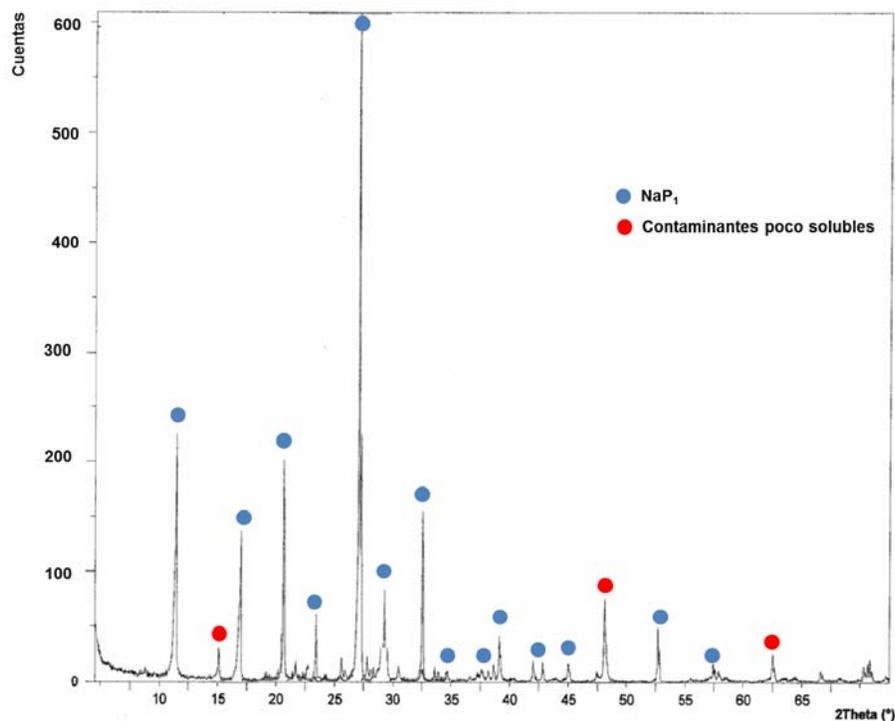


Figura 18. Difractograma de rayos X de la zeolita sintetizada con NaOH $3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a 150°C por 5 días.

En esta Figura 18, se observan reflexiones probablemente características de la zeolita NaP_1 ($\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}\cdot\text{H}_2\text{O}$ JCPDS 39-0219) siendo distintivo de este material la reflexión basal a $28,09^\circ/2\theta$, y otras atribuidas a este material a $12,46^\circ$; $17,66^\circ$; $21,67^\circ$ y $33,38^\circ/2\theta$. Esta zeolita es una de las más interesantes que se obtuvo ya que tiene una elevada capacidad de intercambio iónico y, por tanto, un alto potencial de aplicación industrial.

Por otro lado, la Figura 19, muestra el difractograma de rayos X de la zeolita sintetizada utilizando la solución activante de NaOH a una concentración de $5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, una relación solución activante/ceniza de $2 \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$, colocándose en digestión a una temperatura de 200°C por 3 días.

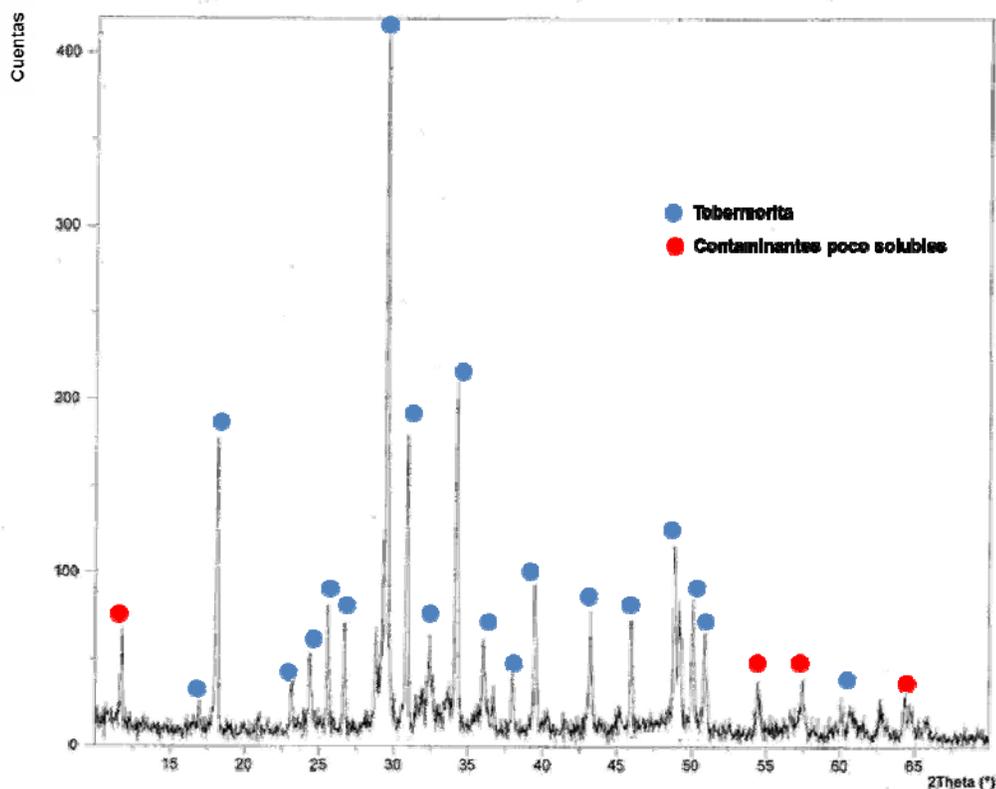


Figura 19. Difractograma de rayos X de la zeolita sintetizada con NaOH $5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a 200°C por 3 días.

Como se observa en esta Figura 19, la formación muy probablemente de un material del tipo tobermorita ($\text{Ca}_5(\text{OH})_2\text{Si}_6\text{O}_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ JCPDS 19-1364), la cual es considerada como una zeolita debido a sus características similares a este grupo de materiales. Se observan reflexiones a 16 , 17° ; $28,99^\circ$; $31,13^\circ$ y $34,73^\circ/2\theta$, junto a otras características de este material. A pesar de la obtención de este posible compuesto zeolítico, este no presenta ningún interés comercial, por tener una baja capacidad como intercambiador iónico.

En ambos casos, se observan reflexiones de menor intensidad entre los 0 y $10^\circ/2\theta$, entre los 45 y $50^\circ/2\theta$ (Figura 18) y otras entre los 55 y $70^\circ/2\theta$ (Figura 19), debidas quizás a la presencia de contaminantes cálcicos poco solubles.

La influencia de la relación solución activante/ceniza en el proceso de zeolitización, está relacionada con dos factores importantes desde el punto de vista industrial, uno es el tiempo de síntesis y el otro es la proporción de agua.

A pesar que los resultados pueden considerarse satisfactorios, la realización de algunos ajustes, favorecerían la reducción de costos para una posible aplicación industrial.

Los resultados obtenidos han de considerarse como desarrollos preliminares dado que este tipo de materiales obtenidos como sub-productos de las cenizas, le queda importantes cuestiones por definir relativas a la naturaleza del proceso: continuo, semi-continuo, consumo de agua, optimización de las temperaturas y concentraciones de los activantes, así como la naturaleza de este último, entre otros.

CONCLUSIONES

De acuerdo con los ensayos de pérdidas a la incineración, las cenizas de la tusa de maíz presentan un alto contenido de inquemados, posiblemente, debido a las deficiencias en los sistemas de combustión en las centrales de donde se obtuvieron las muestras. El contenido de estos inquemados, como el carbón, no afecta de modo significativo la eficiencia de la síntesis de zeolitas, pero sí se considera como una impureza poco reactiva.

El análisis elemental y mineralógico de la ceniza de la tusa de maíz evaluada indica que es una fuente significativa de silicio para la síntesis de zeolitas.

La microestructura de la mayor parte de las muestras presenta morfología variada de aglomerados amorfos angulares y semicirculares, con material vítreo variable de Ca y en menor medida Fe, K y Mg.

La relación óptima de agua/ceniza para la obtención de zeolitas es de 20, ya que en ésta se observó una evolución a pH alcalinos y de conductividades altas de $\sim 5,00$ mS/cm, debido a la mayor cantidad de ceniza utilizada en ésta, produciendo una mayor saturación iónica en la solución.

La muestra lixiviada a 95°C , de relación agua/ceniza de 20, representa la muestra ideal para la zeolitización de nuevos materiales, por su alto contenido en elementos Si y Al, necesarios para este tipo de proceso.

Para la realización de la síntesis de las zeolitas se utilizó NaOH como solución activante en dos diferentes relaciones de solución activante/ceniza, 18 y 2 $\text{ml}\cdot\text{g}^{-1}$, ya que se conoce que la presencia de iones Na^{+} influye directamente en la mayor obtención de rendimientos y en la definición del tipo de zeolita sintetizada.

En los procesos de zeolitización con relaciones de solución activante/ceniza, $18 \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$, el tiempo de conversión es mayor, debido a la baja densidad de la mezcla formada.

Los ensayos realizados, utilizando relaciones de solución activante/ceniza de $2 \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$ producen resultados satisfactorios a menor tiempo. Con la particularidad de la dificultad en la manipulación de la mezcla formada por ser muy densa.

En la síntesis preliminar a tiempos cortos y temperaturas por debajo de $100 \text{ }^\circ\text{C}$, se favorece la mineralización de nuevos subproductos, diferenciándose así una primera etapa del proceso de zeolitización, en la que se produce la disolución de las fases vítreas y cristalinas, resultando en la presencia de minerales como la calcita y la portlandita.

En el proceso de zeolitización a 150°C por 5 días, se sintetizó un nuevo sub-producto zeolítico, posiblemente, del tipo NaP_1 (JCPDS 39-0219).

1

En el proceso de zeolitización a 200°C por 3 días, se sintetizó un nuevo sub-producto zeolítico, posiblemente, del tipo tobermorita (JCPDS 19-1364), la cual es considerada como una zeolita por sus características similares a este grupo de materiales.

BIBLIOGRAFÍA

1. Procesado y conservación de los alimentos. Enciclopedia Multimedia Student. 2007, DVD.
2. Lewis, E. 1894. Notes on maize. *Bull. of the Torrey Bot.*, 21: 1.
3. Tilman, D.; Cassman, K. G.; Matson, P. A.; Naylor, R. y Polasky, S. 2002. Agricultural sustainability and intensive production practices. *Nature*, 418 (6898): 671-677.
4. Amrhein, C.; Haghnia, G. H.; Kim T.; Mosher P. A.; Gagajena, R. C. y de la Torre, L. 1996. Amanios, synthesis and properties of zeolites from coal fly ash. *Environ. Sci. Technol.*, 30 (3): 735-42.
5. Chang, H. L. y Shih, W. H. 1998. A general method for the conversion of fly ash into zeolites as ion exchangers for cesium. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37 (1): 71-78.
6. Machado, F. 1993. *Tamices moleculares*. Ediciones Técnicas CYTED.
7. Breck, D. 1974. *Zeolite molecular sieves-structure*. Chemistry and use. John Wiley & Sons. Indianapolis.
8. Environmental Protection Agency. 1999. *Zeolitas: Un adsorbente versátil de contaminantes del aire*. Boletín Técnico. Clean Air Technology Center, US.
9. García, J. 2000. Síntesis y caracterización de zeolitas y materiales compuestos zeolita/carbón. Aplicaciones para la eliminación de SO₂. Tesis doctoral. Universidad de Alicante.
10. ECOBA. 2001. European association for use of the by-products of coal-fired power-stations. www.ecoba.com.
11. Domy, A. 2001. Soil remediation using *in situ* immobilization techniques. Thesis PhD. University of Georgia.
12. Reynolds, K.; Kruger, R. y Rethman, N. 1999. The manufacture and evaluation of an artificial soil (SLASH) prepared from fly ash and sewage sludge. *Ash Utilization Symposium*.

13. Hanson, A. 1995. Natural zeolites: many merits, meagre markets. *Industrial Minerals.*, 339: 40-53.
14. Mumpton, F. 1977. Mineralogy and geology of natural zeolites. *Mineralogical Society of America Short Course Notes 4*: 177-197.
15. Hemni, T. 1987. Synthesis of hydroxy-sodalite ("Zeolite") from waste coal. *Ash. Soil. Sci. Plant. Nutr.*, 33 (3): 517-521.
16. Singer, A. y Berkgaut, V. 1995. Cation exchange properties of hydrothermally treated coal fly ash. *Environ. Sci. Technol.*, 29 (7): 1748-1753.
17. Lin, C. y His, H. 1995. Resource recovery of waste ash: Synthesis of zeolite-like materials. *Environ. Sci. Technol.*, 29 (4): 1109-1117.
18. Querol, X.; Plana, F.; Alastuey, A. y López-Soler, A. 1997. Synthesis of Na-Zeolites from fly ash. *Fuel*, 76 (8): 793-799.
19. Ricou, P.; Lecuyer, I. y Le Cloirec, P. 1998. Influence of pH on removal of heavy metallic cations by fly ash in aqueous solution. *Environ. Technol.*, 19 (10): 1005-1016.
20. Shih, W. y Chang, H. 1996. Conversion of fly ash into zeolites for ion-exchange. *Appl. Mat. Lett.*, 28 (4-6): 263-268.
21. Chang, H. y Shinh, W. 1998. A general method for the conversion of fly ash into zeolites as ion exchangers for cesium. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37 (1): 71-78.
22. Suyama, Y.; Katayama, K. y Meguro, M. 1996. NH_4^+ adsorption characteristics of zeolites synthesized from fly ash. *Surf. Chem. Coll.*, 66: 136-140.
23. Patane, G.; Mavilia, L. y Corigliano, F. 1996. Chromium removal from wastewater by zeolitized waste materials. *Mater. Eng.*: 509-519.
24. Lin, C.; Lo, S.; Lin, H. y Lee, Y. 1998. Stabilization of cadmium soils using synthesized zeolite. *J. Hazard. Mater.*, 60 (3): 217-226.
25. Kim, W.; Lee, S.; Yun, Y. y Shin, B. 1998. Ammonia removal characteristics of artificial zeolite pellet using multi-stage adsorption. *Chawon Risaikring.*, 7 (1): 20-26.
26. Querol, X. 1997. Industrial applications of fly ash: zeolites synthesis and ceramic applications. *CECA-ESCS-7220 ED/079*. 1st Report.

27. Huller, R. y Hantschel, P. 1989. Manufacture of zeolites F from vitreous waste combustion of solid fossil fuels. *German Patent N° PIDE 3924565 A1 910207*.
28. Huller, R. y Hantschel, P. 1989. Manufacture of cubic zeolites Na-P hydrothermal conversion of vitreous waste from combustion of solid fossil fuels with aqueous Alkalies. *German Patent N° PIDE 3923462 A1 910124*.
29. Shigemoto, N.; Sygiyamas, S.; Hayashi, H. y Miyaura, K. 1995. Characterization of Na-X, Na-A, and coal fly ash zeolites and their amorphous precursors by IR, MAS NMR and XPS. *J. Mater. Sci.*, 30 (22): 5777–5783.
30. Holler, H. y Wirsching, U. 1985. Zeolites formation from fly ash. *Fortschr. Mineral.*, 63 (1): 21–43.
31. Kumar, H. 2008. Field resistance in maize cultivars to stem borer *Chilo Partellus*. *Annals of Applied Biology*, 124 (2): 333-339.
32. Gao, N. F.; Kume, S. y Watari, K. 2005. Zeolite-carbon composites prepared from industrial wastes. *Mat. Sci. Eng. A.*, 399 (1-2): 216-221.
33. Querol, X.; Plana, F.; Alastuey, A.; Lopez-Soler, A. 1995. Synthesis of industrial mineral from fly ash. *Coal Sci. Tech.*, 24 (2): 1979-1982.
34. Ghobakh, H.; Schaf, O. 1999. Effect of the temperature on hydrothermal synthesis of analcime and vieseite. *Mat. Sci. Eng. B-Solid St. Mat. Adv. Tech.*, 60 (3): 163-167.
35. Bennett, H.; Oliver, G. 1992. XRF analysis of ceramics, minerals and materials. *John Wiley & Sons*. Indianapolis.
36. Hemmings, R.; Berry, E. 1985. Speciation in size and density fractioned fly ash. Fly and conversion by-products: characterization, utilization and disposal. *Material Research Society*. Symposia Proceedings. 113: 3-38.
37. Ramírez, C. 1991. Características y propiedades de cenizas volantes. alternativas para su reutilización a través del suelo. Tesis doctoral. Universidad de Barcelona.
38. Bergk, K. H.; Porsch, M. y Wolf, F. 1985. Preparation of zeolite – containing products from solid primary and secondary raw materials. Part I: Production of zeolite a containing products from power plant fly ash. *Chem. Tech (Leipzig)*, 37 (6): 253-256.

APÉNDICE

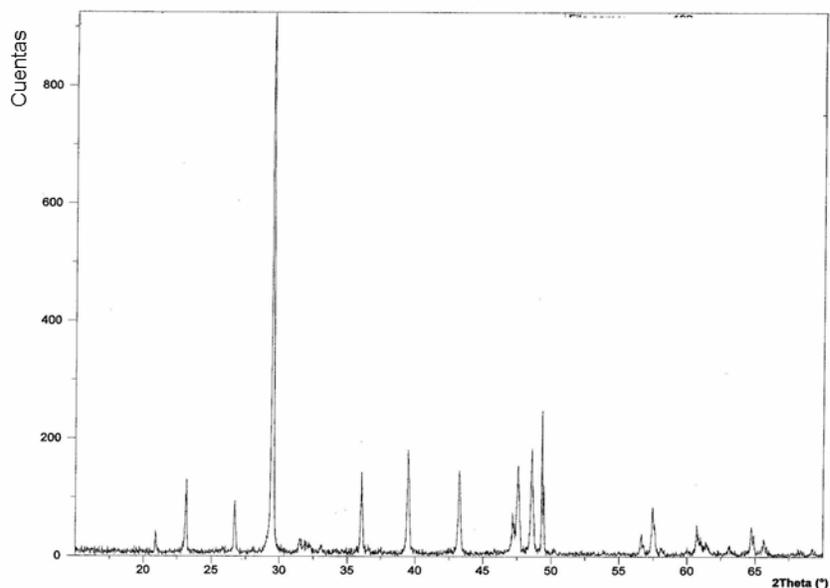


Figura A1. Difractograma de rayos X de las pruebas de zeolitización de las cenizas lixiviadas a 95°C de relación 20 en agua/ceniza, realizadas con NaOH 3 mol·l⁻¹ a una relación solución activante/ceniza de 18 ml·g⁻¹ a 30°C por 24 h.

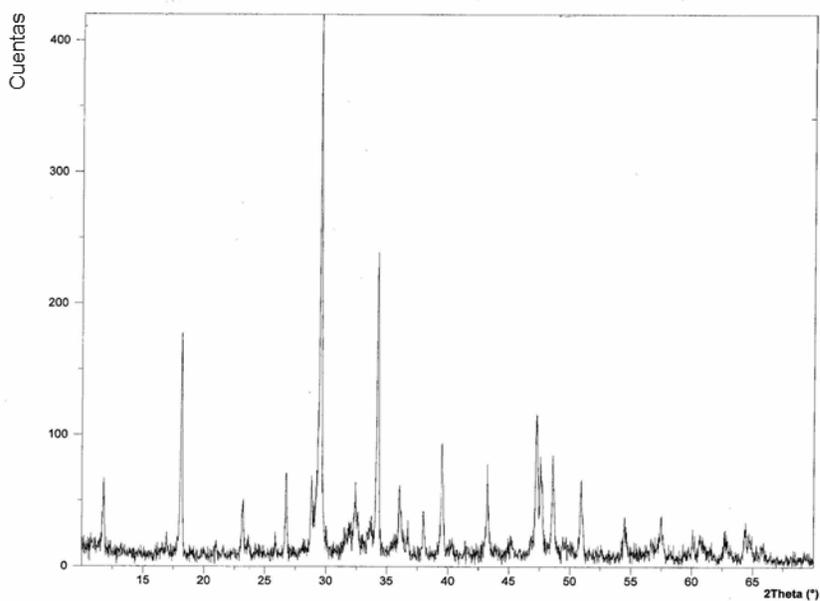


Figura A2. Difractograma de rayos X de las pruebas de zeolitización de las cenizas lixiviadas a 95°C de relación 20 en agua/ceniza, realizadas con NaOH 3 mol·l⁻¹ a una relación solución activante/ceniza de 18 ml·g⁻¹ a 60°C por 12 h.

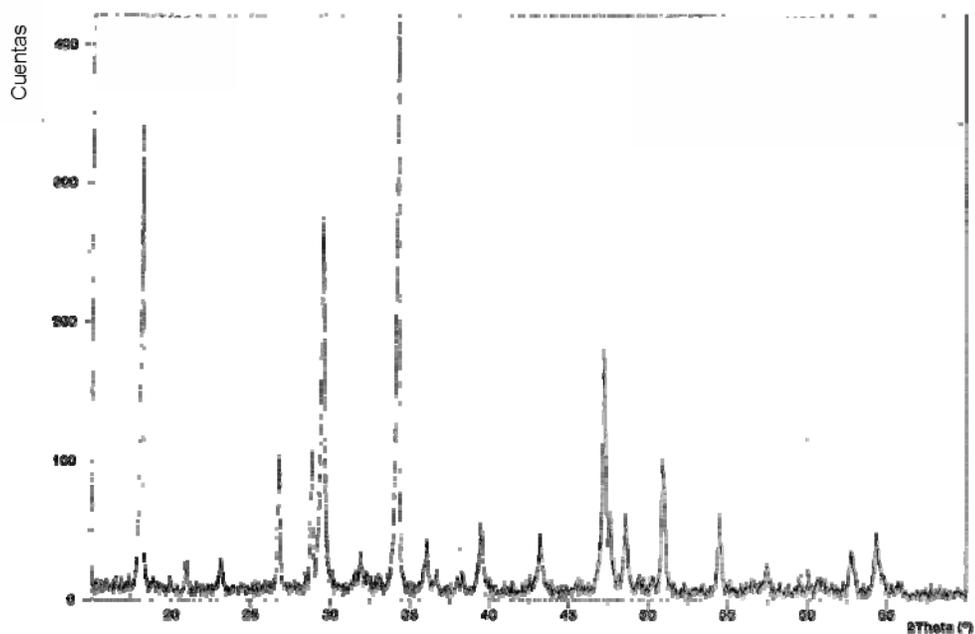


Figura A3. Difractograma de rayos X de las pruebas de zeolitización de las cenizas lixiviadas a 95°C de relación 20 en agua/ceniza, realizadas con NaOH 3 mol·l⁻¹ a una relación solución activante/ceniza de 18 ml·g⁻¹ a 60°C por 24 h.

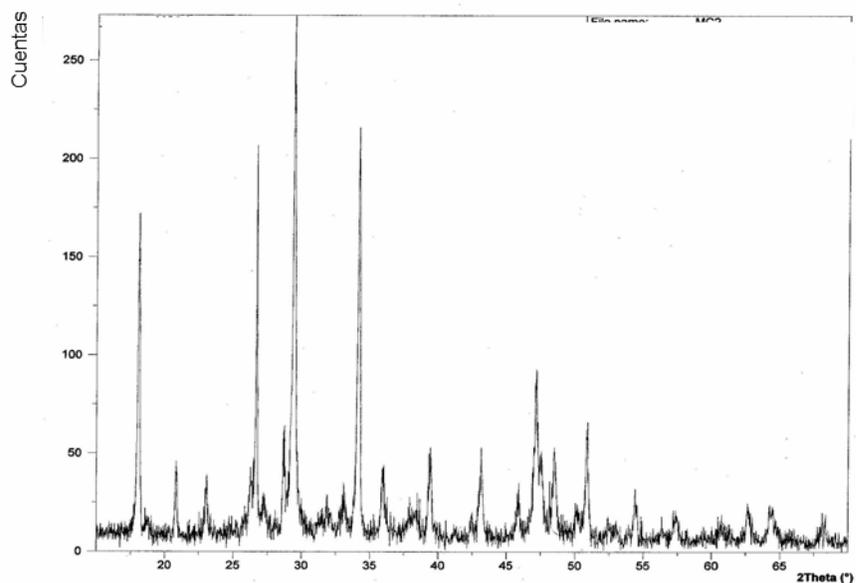


Figura A4. Difractogramas de rayos X de las pruebas de zeolitización de las cenizas lixiviadas a 95°C de relación 20 en agua/ceniza, realizadas con NaOH 3 mol·l⁻¹ a una relación solución activante/ceniza de 18 ml·g⁻¹ a 150°C por 60 h.

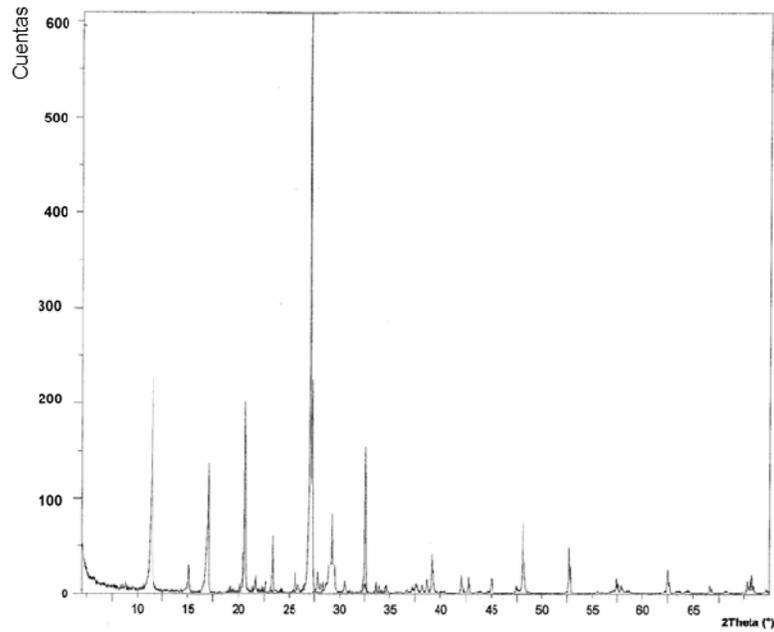


Figura A5. Difractogramas de rayos X de las pruebas de zeolitización de las cenizas lixiviadas a 95°C de relación 20 en agua/ceniza, realizadas con NaOH 3 mol·l⁻¹ a una relación solución activante/ceniza de 18 ml·g⁻¹ a 150°C por 120 h.

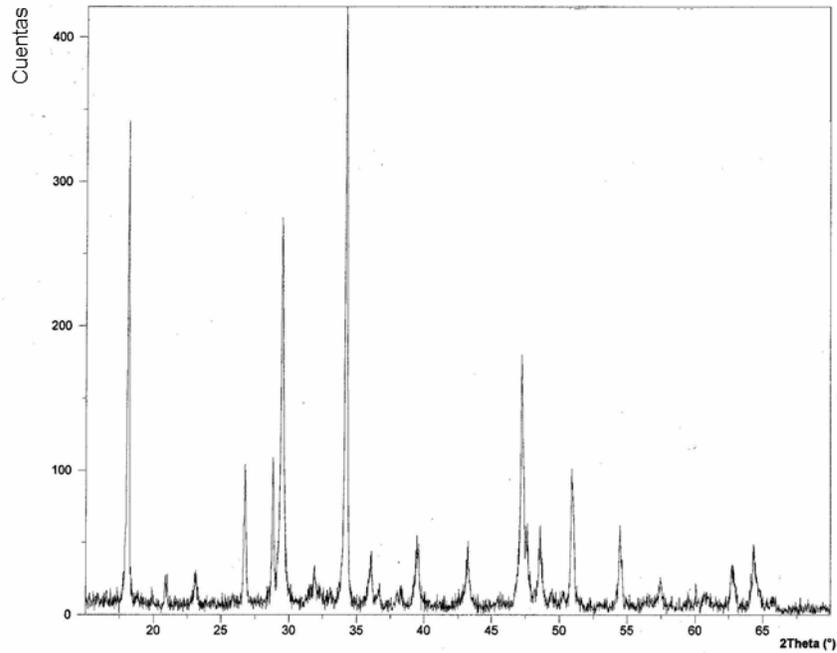


Figura A6. Difractogramas de rayos X de las pruebas de zeolitización de las cenizas lixiviadas a 95°C de relación 20 en agua/ceniza, realizadas con NaOH 5 mol·l⁻¹ a una relación solución activante/ceniza de 2 ml·g⁻¹ a 60°C por 24 h.

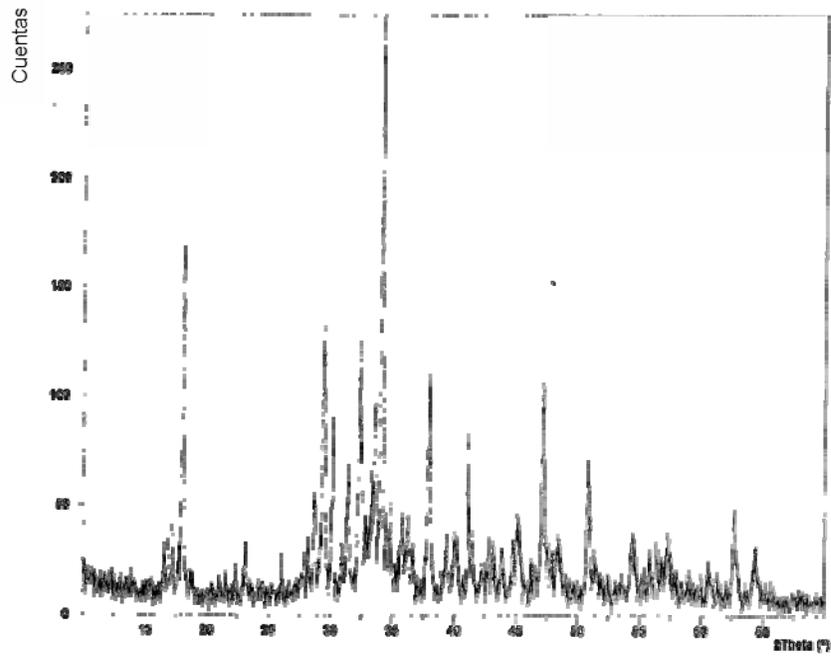


Figura A7. Difractogramas de rayos X de las pruebas de zeolitización de las cenizas lixiviadas a 95°C de relación 20 en agua/ceniza, realizadas con NaOH 5 mol·l⁻¹ a una relación solución activante/ceniza de 18 ml·g⁻¹ a 90°C por 48 h.

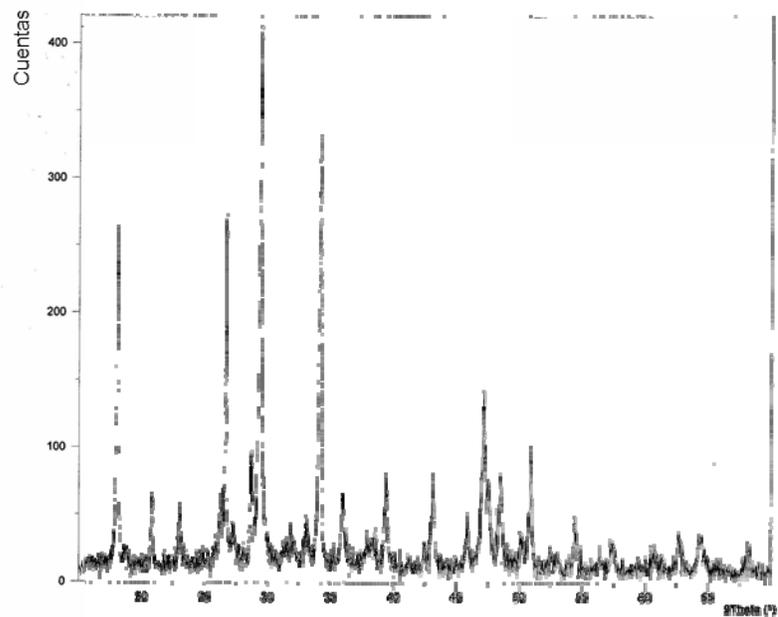


Figura A8. Difractogramas de rayos X de las pruebas de zeolitización de las cenizas lixiviadas a 95°C de relación 20 en agua/ceniza, realizadas con NaOH 5 mol·l⁻¹ a una relación solución activante/ceniza de 18 ml·g⁻¹ a 200°C por 48 h.

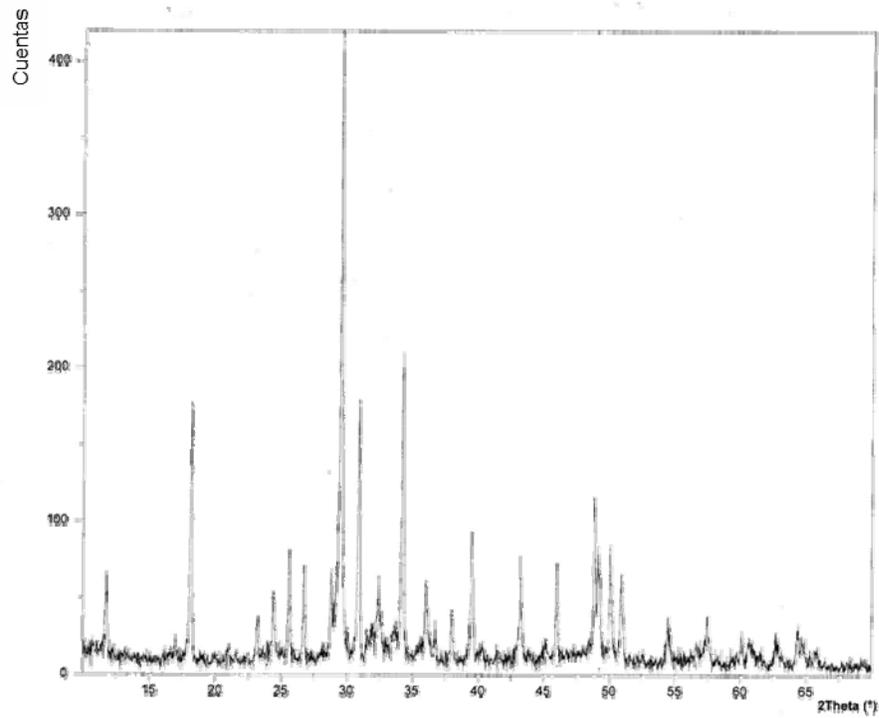


Figura A9. Difractogramas de rayos X de las pruebas de zeolitización de las cenizas lixiviadas a 95°C de relación 20 en agua/ceniza, realizadas con NaOH 5 mol·l⁻¹ a una relación solución activante/ceniza de 18 ml·g⁻¹ a 90°C por 72 h.

HOJA DE METADATOS

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 1/6

Título	OBTECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ZEOLITAS A PARTIR DE LA CENIZA DE LA TUSA DE MAÍZ
Subtítulo	

Autor(es)

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail	
Fabiola Pérez	CVLAC	15.936.990
	e-mail	fabiola_jo3
	e-mail	

Palabras o frases claves:

Cenizas
Maíz
Zeolitas

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 2/6

Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Subárea
CIENCIAS	QUIMICA

Resumen (abstract):

Se realizó una optimización en los rendimientos y una mejor técnica de conversión en el proceso de síntesis de nuevos materiales zeolíticos utilizando como materia prima la ceniza producto de la calcinación de la tusa del maíz de uso agroindustrial, debido a la presencia de un aglomerado de microesferas constituidas por hierro, sodio, potasio, calcio, fósforo, titanio y azufre, además, de silicio y aluminio como elementos mayoritarios y al alto contenido de fases reactivas de las cenizas, además de la granulometría fina de las mismas. Una muestra de esta ceniza lixiviada a 95°C, con relación agua/ceniza de 20, representó ser la muestra ideal para la zeolitización de nuevos materiales, en la que se utilizó NaOH como solución activante en dos diferentes relaciones de solución activante/ceniza, 18 y 2 ml·g⁻¹. En el proceso de zeolitización a 150°C por 5 días, se sintetizó un nuevo sub-producto zeolítico posiblemente del tipo NaP₁ (JCPDS 39-0219) y a 200°C por 3 días, se sintetizó posiblemente una zeolita del tipo tobermorita (JCPDS 19-1364), representando excelentes resultado en la obtención de este tipo de materiales microporosos.

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/6

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail	
Francisco López	ROL	CA <input type="checkbox"/> A <input checked="" type="checkbox"/> T <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	2.112.768
	e-mail	flopez200@yahoo.com
	e-mail	
Euclides Velazco	ROL	CA <input type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> T <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	9.975.901
	e-mail	evelazco@udo.edu.ve
	e-mail	
Oscar Gonzalez	ROL	CA <input type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> T <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	1158727
	e-mail	oscargr@yahoo.com
	e-mail	

Fecha de discusión y aprobación:

Año	Mes	Día
2011	07	21

Lenguaje: spa

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 4/6

Archivo(s):

Nombre de archivo	Tipo MIME
TESIS-PEREZ_F.doc	Application/Word

Alcance:

Espacial: Nacional (Opcional)

Temporal: Temporal (Opcional)

Título o Grado asociado con el trabajo: Licenciado en Química

Nivel Asociado con el Trabajo: Licenciado

Área de Estudio: _____

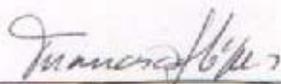
Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado:

Universidad de Oriente

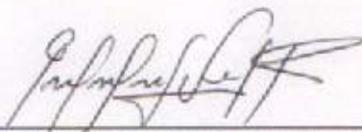


Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 6/6

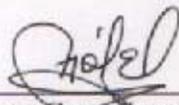
Artículo 41 del REGLAMENTO DE TRABAJO DE PREGRADO (vigente a partir del II Semestre 2009, según comunicación CU-034-2009): “Los trabajos de grados son de la exclusiva propiedad de la Universidad de Oriente, y solo podrá ser utilizados para otros fines con el consentimiento del Consejo de Núcleo respectivo, quien deberá participarlo previamente al Consejo Universitario, para su autorización”.



Prof. Francisco López, Ph.D.
Asesor Académico



Prof. Euclides Velazco, Ph.D.
Jurado



Prof. Oscar González, Ph.D.
Jurado