

Información Importante

La Universidad Santo Tomás, informa que los autores han autorizado a usuarios internos y externos de la institución a consultar el contenido de este documento a través del Catálogo en línea de la Biblioteca y el Repositorio Institucional en la página Web de la Biblioteca, así como en las redes de información del país y del exterior con las cuales tenga convenio la Universidad.

Se permite la consulta a los usuarios interesados en el contenido de este documento, para todos los usos que tengan **finalidad académica**, nunca para usos comerciales, siempre y cuando mediante la correspondiente cita bibliográfica se le dé crédito al trabajo de grado y a su autor.

De conformidad con lo establecido en el Artículo 30 de la Ley 23 de 1982 y el artículo 11 de la Decisión Andina 351 de 1993, la Universidad Santo Tomás informa que “los derechos morales sobre documento son propiedad de los autores, los cuales son irrenunciables, imprescriptibles, inembargables e inalienables.”

Bibliotecas Bucaramanga
Universidad Santo Tomás

**SÍNTESIS DE ZEOLITAS TIPO FAUJASITA A PARTIR DE SILICATO
DERIVADO DE CLINKER NATURAL Y ALUMINIO POST-CONSUMO**

**ISABEL TERESA NIÑO PINZÓN
NIRAY ANDRÉS TORO COLORADO**

**UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS
DIVISIÓN DE INGENIERÍAS Y ARQUITECTURA
FACULTAD DE QUÍMICA AMBIENTAL
UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS - ESCUELA DE QUÍMICA
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA ESTRUCTURAL
BUCARAMANGA
2015**

**SÍNTESIS DE ZEOLITAS TIPO FAUJASITA A PARTIR DE SILICATO
DERIVADO DE CLINKER NATURAL Y ALUMINIO POST-CONSUMO**

**ISABEL TERESA NIÑO PINZÓN
NIRAY ANDRÈS TORO COLORADO**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de
Químico Ambiental**

**Director:
JOSÉ ANTONIO HENAO MARTÍNEZ, Qco., MSc., PhD.**

**Codirector:
JOSE HERNANDO QUINTANA MENDOZA, Qco., MSc.**

**UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS
DIVISIÓN DE INGENIERÍAS Y ARQUITECTURA
FACULTAD DE QUÍMICA AMBIENTAL
UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS - ESCUELA DE QUÍMICA
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA ESTRUCTURAL
BUCARAMANGA
2015**

DEDICATORIA

A mis hijas Laura Marcela, Natalia Isabel y Sara Milena quienes con su alegría y amor, me brindan la fuerza y optimismo para persistir en el logro de las metas propuestas.

A mi esposo Edgar Ricardo, por su comprensión y firme apoyo en el camino de la vida.

En memoria de mis padres Carlos Niño y María Elena por sus enseñanzas.

A mis hermanos Ana Dolores, Margarita, Edelmira, Carlos Arturo y Víctor Manuel en memoria, por el apoyo y hermandad.

ISABEL TERESA NIÑO PINZÓN

DEDICATORIA

Este nuevo triunfo va dedicado a esas personas que toda mi vida han sido mi motor a mi Bisabuela Ana María Rico, a mi Abuela Rosa Amelia Grisales y a Mi Madre Querida Amparo del Socorro Grisales porque con su gran amor tuvieron la paciencia, dedicación y entrega para hacer de mi la persona que hoy soy en día.

NIRAY ANDRÈS TORO COLORADO

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por darnos la vida para alcanzar, disfrutar y compartir este nuevo triunfo con nuestros familiares, colegas y amigos.

A nuestro director el Doctor José Antonio Henao y co-director del proyecto Jose Quintana, por su permanente apoyo, orientación y revisión para el cumplimiento de los objetivos de la tesis de pregrado.

A todos los profesores de la Facultad de Química Ambiental de la universidad Santo Tomas por compartir sus experiencias y conocimientos.

A los miembros del Grupo de Investigación en Química Estructural (GIQUE) de la Universidad Industrial de Santander, por sus diferentes colaboraciones en el desarrollo de esta investigación.

A la Universidad Santo Tomás, durante el tiempo de enseñanza hasta alcanzar nuestra formación académica como Químicos Ambientales.

Finalmente, a la Universidad Industrial de Santander, especialmente a la Escuela de Química de Ciencias, por permitirnos desarrollar a cabalidad nuestro trabajo de grado.

A todos muchas gracias

ISABEL y NIRAY

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	14
1. SÍNTESIS DE ZEOLITAS TIPO FAUJASITA A PARTIR DE SILICATO DERIVADO DE CLINKER NATURAL Y ALUMINIO POST-CONSUMO.....	15
1.1. OBJETIVOS.....	15
1.1.1. Objetivo General.....	15
1.1.2. Objetivos Específicos.....	15
1.2 ANTECEDENTES.....	15
2. MARCO TEORICO.....	18
2.1. CLINKER NATURAL.....	18
2.2. ALUMINIO POST CONSUMO	18
2.3. ZEOLITAS	19
2.3.1. Faujasita.	20
2.3.1.1. Aplicaciones de las Zeolitas	21
2.3.1.1.1. Catálisis	21
2.3.1.1.2. Adsorción	22
2.3.1.1.3. Intercambio Iónico.....	22
3. HIPÓTESIS DEL TRABAJO	24
4. DISEÑO METODOLÓGICO.....	25
4.1. MÉTODO.....	26
4.1.1. Tratamiento del Clinker Natural.....	27
4.1.1.1. Lixiviación del Clinker Natural	27
4.1.1.2. Extracción del Silicato de Sodio:	27
4.1.2. Tratamiento del Aluminio post-consumo	28
4.1.2.1. Preparación del Aluminio	28
4.1.2.2. Extracción del Aluminato de Sodio.....	28
4.1.3. Síntesis y caracterización de la Zeolita Faujasita tipo x.	28

4.1.3.1. Síntesis de la zeolita relación molar Si/Al de 1,2 en el crudo de reacción	28
4.1.3.2. Síntesis de la zeolita relación molar Si/Al de 2,4 en el crudo de reacción:	28
4.1.4. Pruebas de Intercambio Iónico	29
5. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	30
5.1. TRATAMIENTO DEL CLINKER NATURAL	30
5.1.1. Lixiviación del Clinker Natural.	30
5.1.2. Extracción del Silicato de Sodio	31
5.2. TRATAMIENTO DEL ALUMINIO POST CONSUMO	32
5.2.1. Preparación del Aluminio.	32
5.2.2. Extracción del Aluminato de Sodio.....	32
5.3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LA ZEOLITA FAUJASITA TIPO X.....	33
5.3.1. Síntesis de la Zeolita relación 1,2 (Si/Al).	33
5.3.2. Síntesis de la zeolita relación 2,4 (Si/Al).	35
5.4. PRUEBAS DE INTERCAMBIO IÓNICO.....	40
6. CONCLUSIONES	46
7. RECOMENDACIONES.....	47
BIBLIOGRAFÍA.....	48
ANEXOS	50

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Fases cristalinas encontradas en el proceso de síntesis relación 1,2 Si/Al.....	35
Tabla 2. Fases cristalinas encontradas en el proceso de síntesis relación 2,4 Si/Al.....	37
Tabla 3. Rendimiento en la remoción del Magnesio y Calcio	42
Tabla 4. Fases de aluminosilicatos presentes antes y después del intercambio iónico.	45

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Evaluación histórica del uso mundial del aluminio	Error! Marcador no definido.
Figura 2. Estructura de la Zeolita Faujasita.	Error! Marcador no definido.
Figura 3. Proceso de síntesis y aplicación de la Zeolita FAU X	25
Figura 4. Perfil de difracción del clinker natural después del proceso de lixiviación.	31
Figura 5. Curva de calibración cuantificación de Silicio.	32
Figura 6. Curva de calibración para el aluminio obtenida por Absorción Atómica ..	33
Figura 7. Perfiles de difracción de la síntesis de la zeolita hechas a partir de una relación 1,2 (Si/Al), las letras se describen en la Tabla 1.	34
Figura 8. Perfiles de difracción con variación en los tiempos de envejecimiento de la muestra ZCI6 a ZCI10. Donde R y J representa Faujasita NaX, D y S representa fases de zeolita LTA y T .representa zeolita A (Ver Tabla 2).....	36
Figura 9. Microscopía Electrónica de Barrido de la zeolita FAU a diferente tiempo de envejecimiento.	39
Figura 10. Curva de calibración para la determinación contenido de Mg y Ca	40
Figura 11. Monitoreo intercambio iónico de las soluciones con Magnesio, Magnesio-Calcio y Calcio expuestas a 0,1g de Zeolita.	41
Figura 12. Comparación de los perfiles de DRX de las muestras ZCI7 y ZCI8 antes y después del intercambio iónico.	43

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Análisis cualitativos de los perfiles de difracción obtenidos de la relación Si/Al 1,2.....	50
Anexo B. Análisis cualitativos de los perfiles de difracción obtenidos de la relación Si/Al 2,4.....	53
Anexo C. Análisis cualitativo de los perfiles de difracción después del intercambio iónico.....	55
Anexo D. Resultados MEB de las muestras ZCI6, ZCI7 y ZCI8	58

SÍNTESIS DE ZEOLITAS TIPO FAUJASITA A PARTIR DE SILICATO DERIVADO DE CLINKER NATURAL Y ALUMINIO POST-CONSUMO

I.T. Niño; N. Toro; J. A. Henao; Jose H. Quintana

RESUMEN

En este estudio se hizo uso de materiales de desecho tales como el clinker natural y el aluminio post consumo, los cuales debido a sus propiedades físicas y químicas son útiles como fuente primaria de sílice y aluminio. Mediante el uso de estos materiales es posible hacer la síntesis de zeolitas (aluminosilicatos). Se propone una metodología para la caracterización de la zeolita a través de las técnicas de Difracción de rayos X de muestras policristalinas (DRXP) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) para la evaluación de las zeolitas sintetizadas.

El clinker natural empleado en la presente investigación, es uno de los subproductos provenientes de las minas de explotación de carbón ubicadas en el Cerrejón-la Guajira, el cual se caracteriza por poseer altos contenidos de silicio, elemento esencial en la obtención de los silicatos para la síntesis de las zeolitas.

La zeolita sintetizada Faujasita X con relación molar de Si/Al de 2,4 fue obtenida con éxito presentándose solo trazas de la formación de zeolita LTA; en aras de dar una aplicabilidad a la zeolita obtenida se analizó su efectividad en el intercambio iónico de Calcio y Magnesio en agua.

Esta investigación logra dar un valor agregado al clinker y aluminio post-consumo obteniendo productos de interés industrial, partiendo de residuos y contribuyendo así a reducir los crecientes problemas ambientales que diariamente se generan en nuestro planeta, y que hasta hoy sólo son considerados como recursos potenciales.

Palabras claves: síntesis, zeolitas, clinker, aluminio, Intercambio iónico.

SYNTHESIS OF FAUJASITE-TYPE ZEOLITES FROM SILICATE DERIVED FROM NATURAL CLINKER AND POST- CONSUMER ALUMINUM

I.T. Niño; N. Toro; J. A. Henao; Jose H. Quintana

ABSTRACT

Waste materials such as natural clinker and post-consumer aluminum were used in the development of this study. Due to their physical and chemical properties, they are useful as primary sources of silica and aluminum. By using these materials, it is possible to synthesize zeolites (aluminosilicates) from them. A methodology for zeolite characterization by XRD techniques of polycrystalline samples (XRPD) and Scanning Electron Microscopy (SEM) for evaluation of the synthesized zeolites are proposed.

Natural clinker used in this research, is one of the byproducts from coal mining located in Cerrejón-La Guajira, which is characterized by high silicon levels, an essential element in obtaining silicates for zeolite synthesis.

Faujasite X zeolite synthesized, with molar ratio Si/Al of 2.4, was successfully obtained showing only traces of LTA zeolite formation. In order to give an applicability to the zeolite obtained, its effectiveness in the ion exchange of calcium and magnesium in water was analyzed.

This research manages to give added value to clinker and post-consumer aluminum by obtaining products of industrial interest from waste. Thus, it helps reducing the growing environmental problems that are generated daily on our planet, and which until today are only considered as potential resources.

Keywords: synthesis, zeolites, clinker, aluminum, ion exchange.

INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años el mundo se ha enfrentado un crecimiento exponencial de población, tecnología e industria; importante y representativo en la evolución del ser humano, sin embargo, dicho crecimiento a traído consigo una enorme carga de generación de residuos, por ende un impacto ambiental negativo tanto en aire, agua y suelos.

Alguno de estos residuos y objetos de esta investigación son el Clinker natural, desecho obtenido de la explotación de las minas de carbón en el Cerrejón ubicado en la Guajira, rico en Silicio y Aluminio Post-consumo como el de las anillas de las latas de cerveza y gaseosa, ambos metales son usados como precursores en la síntesis de zeolitas, que para efectos de esta investigación es la síntesis de zeolita Faujasita tipo X a partir de los residuos en mención; las técnicas más empleadas para la caracterización de zeolitas y aplicadas son Difracción de Rayos X de Muestras Policristalinas (DRXP) y Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).

Dentro de la amplia aplicabilidad de las zeolitas se encuentra la posibilidad de remoción de metales pesados como en el tratamiento de aguas, en este trabajo se evaluó la capacidad de la zeolita Faujasita tipo X para la remoción de Calcio y Magnesio y de esta forma lograr así aportar a la recuperación de esta fuente vital de vida y principal recurso para la vida en nuestro planeta.

1. SÍNTESIS DE ZEOLITAS TIPO FAUJASITA A PARTIR DE SILICATO DERIVADO DE CLINKER NATURAL Y ALUMINIO POST-CONSUMO

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo General

Sintetizar y caracterizar zeolitas tipo Faujasita a partir de clinker natural y aluminio post-consumo, aplicando los materiales en el ablandamiento de aguas.

1.1.2. Objetivos Específicos

- Derivar los precursores de silicio y aluminio a partir de clinker natural y anillas abre fácil.
- Sintetizar la Zeolita Faujasita tipo X a partir de los precursores extraídos.
- Caracterizar la Zeolita Faujasita tipo X sintetizada.
- Utilizar la Zeolita sintetizada en el ablandamiento de aguas.

1.2 ANTECEDENTES

Las zeolitas son minerales naturales de origen volcánico, micro-porosos formados cuando la ceniza volcánica, depositada en lagos antiguos alcalinos, interacciona con las sales del agua de dichos lagos produciendo la alteración de la ceniza, bajo ciertas condiciones geológicas, y dando lugar a numerosos tipos de materiales de estructura cristalina regular llamada Zeolita¹.

La síntesis de zeolitas a partir de residuos industriales es un proceso que se viene desarrollando desde hace varios años en el mundo, empleando principalmente las cenizas volantes como materia prima. En el año 1996 Shih y Chang emplearon dichas cenizas de la central eléctrica de Eddystone en Pensilvania (USA) sometiénolas a un tratamiento alcalino. Lo que dio lugar a la síntesis de Zeolitas tipo Faujasita y Zeolita P².

Uno de los métodos más empleados para la síntesis de Zeolitas es el Hidrotérmico donde los precursores y reactivos empleados, el tiempo de síntesis, la temperatura, volumen y la relación del gel precursor definen el tamaño y la morfología final de los cristales a través de la velocidad de nucleación y crecimiento cristalino³.

Durante los años 2001-2002. Querol y sus colaboradores del Institute of Earth Sciences llevaron a cabo la síntesis de zeolitas a partir de 11 tipos de cenizas volantes procedentes de diferentes lugares de España. La determinación del tipo y cantidad de fases cristalinas y material amorfo presente en las cenizas se determinó usando la técnica DRXP, donde la variación en composición entre las once cenizas osciló entre un 3.2-29.4% de mullita, 1,7-1,4 % de cuarzo, 0,3-4,5% de cristobalita, 0,2-2,6% de anhidrita, 0,3-5,9% de hematita, 0,3-5,0% de magnetita, 60,1-92% de material amorfo y en menores proporciones otra fases como calcita y etringita. Las condiciones de la reacción alcalina hidrotérmica fueron: soluciones de NaOH 0,5, 1,0, 2,0, 3,0 y 5,0M, relación solución/ceniza de 18 mL/g y calentamiento de 150 a 200°C durante 24 horas. Después del proceso de reacción se encontraron los siguientes materiales zeolíticos: Zeolita Na-P1, Herchelita, Analcima, Hidroxisodalita, Tobermorita, Filipsita, Kchabacita, Linde-F, Faujasita, Zeolita A, Hydroxicantrinita y Perlialita⁴.

En el 2008, C.Ríos y sus colaboradores de la Universidad de Wolverhampton, Inglaterra. Utilizaron material de residuo (clinker natural) para la síntesis de Zeolitas. En este estudio se realizó la transformación de clinker vía activación alcalina hidrotérmica, dando como resultado la formación de materiales zeolíticos como: Na-Phillipsita, Hidroxisodalita, Hidroxicantrinita, K-chabazita, Zeolita K-F, Faujasita y Zeolita Linde tipo A⁵.

En la Universidad Industrial de Santander, en el grupo de investigación en Química Estructural GIQUE se han realizado proyectos similares como:

En 2008 Mónica Sandoval y colaboradores estudiaron el proceso de zeolitización del clinker natural de El Cerrejón en La Guajira (Colombia), entre las zeolitas obtenidas se encuentran la Analcima, Zeolita Na-P1, Filipsita, Cancrinita y Sodalita⁶.

En el 2010 Oviedo, llevó a cabo la síntesis y caracterización de zeolita tipo faujasita a partir de subproductos de la combustión del carbón por el método de fusión alcalina seguido de tratamiento térmico. El proceso de síntesis se desarrolló en función del tiempo y la temperatura del tratamiento hidrotérmico. Los resultados

obtenidos en este estudio indican que se puede sintetizar Faujasita como fase única a partir de subproductos de la combustión del carbón⁷.

Omaña Y colaboradores (2012), utilizaron como material de partida las cenizas volantes en su estudio, para la obtención de zeolitas tipo Fajausita de baja relación molar Si/Al⁸.

Uno de los trabajos más recientes desarrollados en el grupo de investigación en Química Estructural GIQUE es el realizado por Iván Valdivieso, donde utilizó el clinker natural y el aluminio post consumo para la síntesis de zeolita, obteniendo zeolita LTA por el método de síntesis alcalina hidrotérmica⁹.

Se emplean igualmente en remoción de metales pesados y NH_4^+ , presentes en aguas residuales y en la recuperación de isótopos radiactivos (Cs^+ y Sr^{+2}) de las aguas residuales de las plantas nucleares¹⁰.

Todo lo anterior en búsqueda de recuperar y manejar integralmente las aguas residuales y minimizar así el agotamiento de este gran recurso natural y vital para la existencia de la vida en el planeta¹¹.

Los materiales zeolíticos usualmente se pueden caracterizar por:

- Difracción de rayos X de muestras policristalinas (DRXP) para conocer su estructura.
- Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) para ver su morfología.
- Fluorescencia de Rayos X (FRX) para establecer su análisis elemental.
- Análisis Termogravimétrico (TG) para establecer su estabilidad térmica.

2. MARCO TEORICO

2.1. CLINKER NATURAL

Los geólogos se refieren al clinker como rocas sedimentarias térmicamente alteradas, asociadas con procesos de combustión espontánea que se dan en el subsuelo. Estas rocas presentan características geológicas comunes que han sido reportadas por todo el mundo. El clinker cubre extensas áreas de cuencas carboníferas, donde se presentan cortes de las capas del suelo y los yacimientos de carbón quedan expuestos, mejorando las condiciones para la combustión espontánea. El grado de alteración térmica de las rocas en los yacimientos es variable y puede venir desde rocas ligeramente quemadas hasta algunas que presentan combustión completa. El clinker parcialmente fundido se presenta en forma de rocas muy vesiculares y se asemejan a las escorias de alto horno tanto en apariencia como en sus calidades mineralógicas. El clinker que se forma muy cerca de las vetas de carbón de combustión presenta un color rojo y apariencia parecida al ladrillo de alta oxidación, debido a la presencia de óxidos de hierro en el mineral, esto lo hace fácilmente reconocible en las cuencas carboníferas. Los usos de este material son muy restringidos, y lo más común es que se considere un material de desecho en las minas de carbón¹².

2.2. ALUMINIO POST CONSUMO

El aluminio es el tercer elemento más abundante en la corteza terrestre y constituye el 7,3% (en peso) de la misma. En la naturaleza, sin embargo, solo se encuentra en forma de combinaciones muy estables con otros materiales (concretamente como silicatos y óxidos), de tal manera que su existencia no fue establecida hasta el año 1808 por Sr Humphrey Davy¹³.

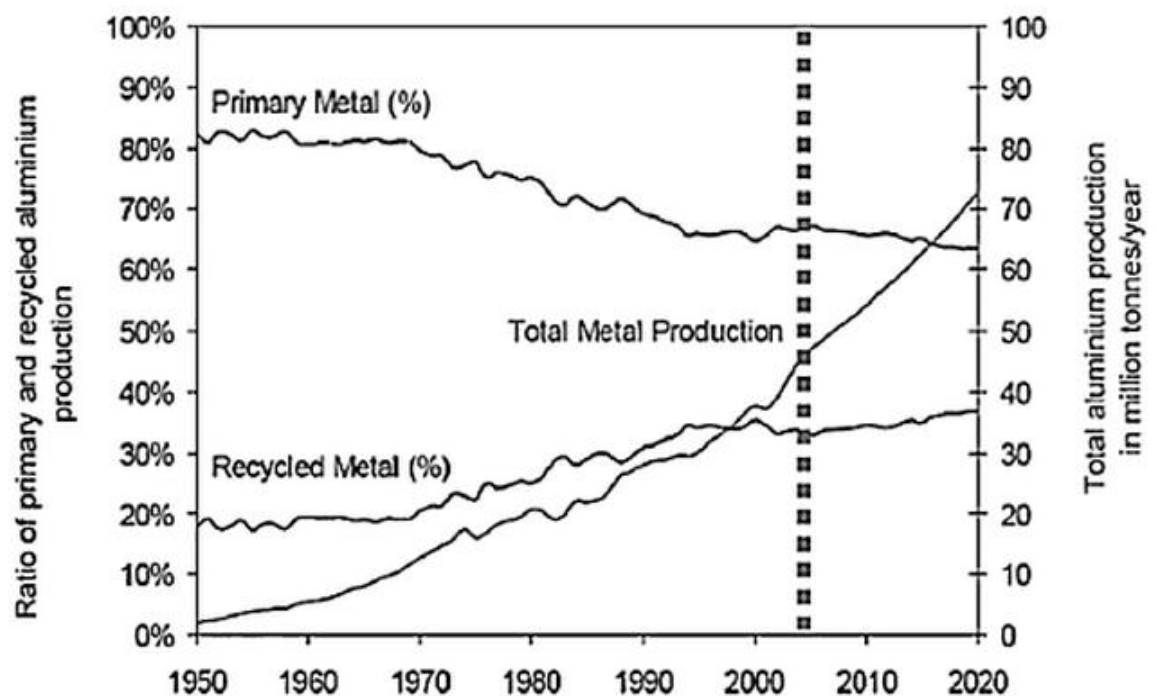
La industria del aluminio tiene años produciendo y empleado este material, en campos comerciales e industriales como en los envases, el transporte y la construcción.

Los datos que se evidencian en la Figura 1 representan el aumento en el reciclaje del aluminio. Sin embargo, también se puede apreciar el aumento en la demanda mundial de este metal a partir de los años cincuenta, estimándose que alrededor del año 2020, un 62% de todo el aluminio empleado en el mundo seguirá siendo

de nueva extracción y apenas un 38% corresponderá al recuperado en las labores de reciclaje, lo cual representa un alto impacto ambiental negativo¹⁴.

Por esta razón, la industria del aluminio está luchando, año tras año, para alcanzar una sostenibilidad que reduzca su efecto negativo en el cambio climático y de esta manera preservar por más tiempo los recursos de nuestro planeta, para tal fin cada año se realiza una serie de estudios encaminados a indicar la sostenibilidad de la industria del aluminio¹⁵.

Figura 1. Evaluación histórica del uso mundial del aluminio

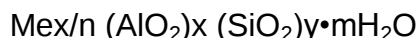


Fuente, Capilla, 2012.

2.3. ZEOLITAS

Las zeolitas, la cual proviene del griego “Zeo” que significa “ebulle” y “Lithos” que significa piedra. Son aluminosilicatos con disposición cristalina de gran diversidad estructural, presentan orificios en forma de canales los cuales con sus dimensiones definen la topografía de los fragmentos y en conjunto con la densidad de carga, valencia, tamaño y forma de los iones, hidratados o anhidros, de la concentración del catión generalmente alcalinos o alcalinotérreos y de la

temperatura de la solución y del solvente definen el comportamiento de intercambio catiónico¹¹, los cuales se encuentran ocupados por iones de gran tamaño y moléculas de agua, unos y otros con libertad de movimiento permitiendo el intercambio iónico y la deshidratación reversible manteniendo intacta la estructura zeolítica, la cual consiste en una red tridimensional de tetraedros y con átomos de aluminio o silicio en el centro y átomos de oxígeno en los vértices quienes adjudican un medio de su carga por catión. La fórmula general de las zeolitas es:



Dónde:

x, m y n son números enteros y Me es un catión metálico de valencia n. Se caracterizan químicamente por las relaciones moleculares de sus componentes, siendo las variaciones realmente determinantes las existentes entre el contenido sílice/alúmina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)¹⁶.

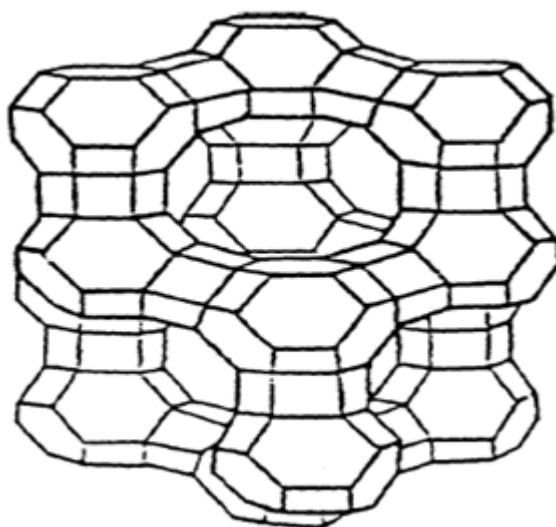
Las zeolitas pueden encontrarse en depósitos naturales, generalmente asociados con la activación hidrotérmica de rocas volcánicas vídriosa ó sintetizada con una gran variedad de materiales con alto contenido de silicio y aluminio.

2.3.1. Faujasita. Se caracterizan por tener media y baja relación molar Si/Al (1-5), por presentar una alta capacidad de intercambio iónico; como también por poseer un tamaño de poro grande (6,0 –8,0Å), que le permite una buena accesibilidad de las moléculas de reactivos a los centros básicos¹⁷. Dentro de la familia de las Faujasitas encontramos: Faujasita X, Faujasita Y, ZSM-20, ZSM-2, ZSM-3, CSZ-1, CSZ-3, ECR-30, ECR-35, EMC-1, EMC-2, entre otras.

Las estructuras de la Faujasita (FAU) se forman por la unión de las unidades de sodalita por prismas hexagonales. Estas unidades forman las denominadas cavidades β accesibles a través de aberturas de 2–2,5Å de diámetro, formadas por los átomos de oxígeno de las caras hexagonales no compartidas. El conjunto de las unidades da lugar a la lámina Faujasita, para la cual existen tres posiciones no equivalentes, denominadas A, B y C. La estructura FAU (estructura abierta) se forma si el empaquetamiento es ABCABC. La unión de estos planos da lugar a la estructura tridimensional de este tipo de zeolitas, con amplias secciones de canales.

En la estructura FAU, la celda unidad tiene una dimensión próxima a los 25Å y está formada por 192 tetraedros SiO_4 y AlO_4 unidos a través de átomos de oxígeno. La estructura es muy estable y tiene el mayor volumen vacío de las zeolitas conocidas. La celda unidad contiene ocho grandes cavidades, denominadas cavidades Faujasitas o supercavidades (Figura 2) que tienen un diámetro de 13Å. Estas grandes cavidades son accesibles mediante 4 ventanas circulares de 12 lados con una apertura cristalográfica de 7,4Å en la dirección (1,1,1) y un diámetro efectivo de aproximadamente 9Å que discurren a través de la estructura en la dirección (0,1,1)¹⁸.

Figura 2. Estructura de la Zeolita Faujasita.



Fuente. Gómez, 2001

2.3.1.1. Aplicaciones de las Zeolitas: Las zeolitas se caracterizan principalmente por su capacidad de retener en su interior otras moléculas actuando de esta forma como tamices moleculares, por esta razón tienen un amplio rango de aplicabilidad en diferentes campos industriales como:

2.3.1.1.1. Catálisis: Las propiedades ácidas de las zeolitas X e Y ya sea en sus formas protonadas o con cationes metálicos multivalentes, han permitido que estas sean empleadas en la industria del petróleo en reacciones catalíticas, como lo son el craqueo catalítico, tanto en lo concerniente al material, como al proceso, hidrocrqueo catalítico y la isomerización de parafinas, los cuales se basan en la existencia de centros activos ácidos¹⁹.

2.3.1.1.2. Adsorción: La existencia de canales y cavidades en el interior de las zeolitas genera una elevada área específica. Debido a que, el tamaño de poro es uniforme permite la adsorción selectiva de moléculas de distintos tamaños dependiendo de las dimensiones de los canales; sus aplicaciones se pueden agrupar en las siguientes categorías:

- En procesos de purificación del aire y separación de gases, como SO_2 , NO y CO_2 ²⁰.
- En procesos de separaciones por tamaños, basándose en los principios de tamizado a escala molecular²¹.
- Al ser calentadas al vacío o en corriente de gas (N_2 , He , aire) las Zeolitas pierden el agua que alojan en sus cavidades, sin que se vea afectada su estructura, lo que les da una gran capacidad de adsorción selectiva de moléculas gaseosas.

2.3.1.1.3. Intercambio Iónico: Muchos estudios han estado encaminados durante los últimos veinte años a demostrar la capacidad que tienen algunos procesos para la eliminación de metales pesados de aguas residuales y lodos entre estos procesos se encuentran los tratamientos con zeolitas, dado que estas poseen una alta capacidad de intercambiar los cationes que aloja, su característica más importante en este sentido es la selectividad del intercambio, lo que la hace un importante objeto de estudio como intercambiador iónico²¹. Este intercambio se debe a la presencia de iones aluminio trivalentes (sustituyendo silicio tetravalente en los tetraedros) originan un desequilibrio en la estructura caracterizado por un exceso de cargas negativas. Para compensar esta carga negativa, las zeolitas incorporan en su estructura cationes como $\text{Na}^+/\text{K}^+/\text{Ca}^{2+}$ los cuales pueden ser intercambiados por otros cationes en base a la selectividad iónica¹⁸.

Las zeolitas también son utilizados para eliminar la dureza del agua causada por altas concentraciones de iones Ca^{+2} y Mg^{+2} , los cuales son cationes divalentes, que provocan problemas de formación de depósitos e incrustaciones y dificulta la acción de los detergentes ya que se forman espumas y precipitados que reducen su eficiencia.

Se emplean igualmente en remoción de metales pesados y NH_4^+ , presentes en aguas residuales y en la recuperación de isótopos radiactivos (Cs^+ y Sr^{+2}) de las aguas residuales de las plantas nucleares²².

Todo lo anterior en búsqueda de recuperar y manejar integralmente las aguas residuales y minimizar así el agotamiento de este gran recurso natural y vital para la existencia de la vida en el planeta¹¹.

Los materiales zeolíticos usualmente se pueden caracterizar por:

- Difracción de rayos X de muestras policristalinas (DRXP) para conocer su estructura.
- Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) para ver su morfología.
- Fluorescencia de Rayos X (FRX) para establecer su análisis elemental.
- Análisis Termogravimétrico.
- (TG) para establecer su estabilidad térmica.

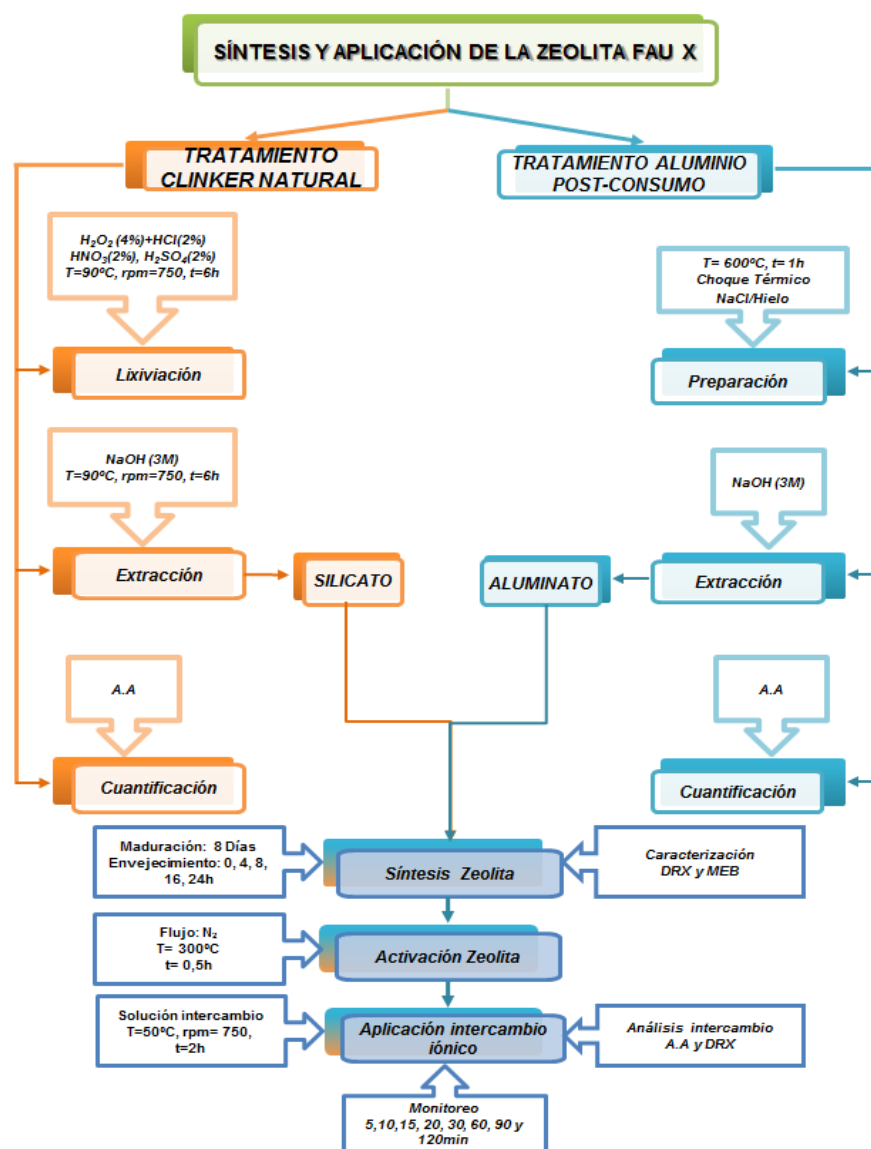
3. HIPÓTESIS DEL TRABAJO

Usando el Clinker natural del Cerrejón y el aluminio post-consumo de las anillas abre fácil como precursores del silicato y aluminato de sodio, es posible sintetizar la zeolita Faujasita tipo X, con el fin de evaluar su efectividad en la remoción de Magnesio y Calcio en Aguas.

4. DISEÑO METODOLÓGICO

En el siguiente diagrama de flujo como se indica en la Figura 3 se resume la metodología experimental del desarrollo de la presente investigación para el proceso de síntesis y aplicación de la zeolita Faujasita tipo X.

Figura 3. Proceso de síntesis y aplicación de la Zeolita FAU X



Fuente. Autores

4.1. MÉTODO

Para el desarrollo de la metodología implementada para este trabajo de investigación, se utilizaron los siguientes equipos y reactivos.

Equipos

Difractómetro de Rayos X de muestras policristalinas marca BRUKER modelo D8 ADVANCE funcionando en geometría Bragg Brentano con tubo de cobre ($\lambda_{\text{Cu-K}\alpha 1}$), ubicado en la Universidad Industrial de Santander, en el Parque Tecnológico Guatiguará.

Microscopio Electrónico de Barrido marca FEI modelo QUANTA FEG650, dotado con la tecnología Field Emisión para la emisión de electrones, cuenta con detectores ETD, BSED, LFD, GSED para adquisición de imágenes y sonda SDD APOLLO X para la detección de rayos-X, ubicado en la Universidad Industrial de Santander, en el Parque Tecnológico Guatiguará.

Espectrómetro de Absorción Atómica marca PERKIN ELMER 372, con lámparas de cátodo hueco y Fotomultiplicador de amplio rango con ventana de transmisión de UV, ubicado en la Escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander.

Horno estufa (Marca Blue M Stabil Therm), ubicado en el Grupo GIQUE, UIS.

Balanza marca KERN modelo 440-33N, ubicado en el Grupo GIQUE, UIS.

Manta marca HEILDOPH modelo MR Hei- Standart, ubicado en el Grupo GIQUE, UIS.

Bomba marca VACUUBRAND modelo 2C, ubicado en el Grupo GIQUE, UIS.

Reactivos

Ácido Clorhídrico 37% p/p marca MERCK

Peróxido de Hidrógeno 30% p/p marca MERCK

Hidróxido de Sodio 99% pureza marca MERCK

Ácido Sulfúrico 95-97% p/p marca MERCK

Ácido Nítrico 65% p/p marca CARLO ERBA

Cloruro de Calcio marca MERCK

Cloruro de Magnesio marca MERCK

Agua tipo I

4.1.1. Tratamiento del Clinker Natural. Se tomó una muestra representativa del clinker natural y se calcinó a 600°C por 6 horas, al término de ese tiempo el material fue macerado en un mortero de ágata con el fin de pasarlo por un tamiz de 400mesh (32µm).

4.1.1.1. Lixiviación del Clinker Natural. Se tomaron 4g de la muestra pulverizada los cuales se sometieron a tratamiento con una solución de Peróxido de Hidrogeno (H_2O_2) al 4% p/v y Ácido Clorhídrico (HCl) al 2% p/v, seguido de una solución de Ácido Nítrico (HNO_3) al 2% p/v y finalmente Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) al 2% p/v.

Los procesos de digestión con cada una de las soluciones mencionadas anteriormente se llevaron a cabo en autoclaves de teflón, bajo las siguientes condiciones constantes: 40mL de solución lixivante, a una temperatura de 90°C y con agitación de 750rpm por un periodo de 6h.

Este procedimiento se realizó 12 veces y el sólido obtenido fue caracterizado por DRXP.

4.1.1.2. Extracción del Silicato de Sodio: Del sólido obtenido en el procedimiento de lixiviación se tomaron 4g de muestra los cuales fueron tratados en autoclaves de teflón con 40mL de una solución de Hidróxido de Sodio (NaOH) 3M y en condiciones constantes a temperatura de 90°C, 750rpm por un periodo de reacción de 6h. Una vez finalizado el tiempo de extracción se procedió a filtrar y cuantificar la concentración de Silicio obtenido por la técnica de absorción atómica (A.A); realizando una curva de calibración con patrones de silicio en concentraciones de 10, 30, 60, 90, 120 y 150ppm.

4.1.2. Tratamiento del Aluminio post-consumo

4.1.2.1. Preparación del Aluminio: El Aluminio post-consumo (anillas de latas de bebidas), se lavó con agua y jabón, se calcinó a 600°C por media hora e inmediatamente se sometió a choque térmico con una solución saturada de Cloruro de Sodio (NaCl) y hielo fragmentado.

4.1.2.2. Extracción del Aluminato de Sodio: Partiendo de 10g de anillas de aluminio calcinadas se sometieron a un tratamiento alcalino con 123mL de NaOH 3M manteniendo agitación constante y recogiendo el hidrógeno generado en la reacción con una trampa de agua. Una vez finalizada la reacción se procedió a filtrar y la solución recuperada fue cuantificada por A.A.

4.1.3. Síntesis y caracterización de la Zeolita Faujasita tipo x. La zeolita Faujasita tipo x obtenida se caracterizó cristalográfica y morfológicamente. La caracterización cristalográfica abarca la Difracción de Rayos X (DRX) y el estudio morfológico por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

4.1.3.1. Síntesis de la zeolita relación molar Si/Al de 1,2 en el crudo de reacción: Para la síntesis de la zeolita relación 1,2 Si/Al, se tomaron 5 autoclaves y en cada una de ellas se realizó una mezcla con 5mL de solución del aluminato de sodio la cual se mezcló con la proporción estequiométrica del silicato de sodio equivalente a 20,8mL para garantizar una relación molar del Si/Al de 1,2. Este proceso se realizó lentamente a goteo, manteniendo una agitación constante dejando un intervalo de 1 minuto entre cada adición con el propósito de garantizar la homogenización de los precursores.

Las 5 autoclaves se sometieron a un proceso de maduración por 8 días a temperatura ambiente. Una vez finalizado este periodo, se dejaron en envejecimiento por un tiempo de 0, 4, 8, 16 y 24 horas respectivamente.

Al finalizar el proceso de envejecimiento los sólidos se filtraron, se lavaron con abundante agua y se secaron a 90°C. Los sólidos recuperados se identificaron como ZCI1, ZCI2, ZCI 3, ZCI4 y ZC5 respectivamente.

4.1.3.2. Síntesis de la zeolita relación molar Si/Al de 2,4 en el crudo de reacción: El silicato de sodio se concentró al doble del usado en literal 4.1.3.1 se realizó la mezcla de los precursores, la agitación constante, los procesos de

maduración, envejecimiento, filtración y secado de la zeolita FAU tipo X de relación 2,4 en el crudo de reacción, se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones que para la síntesis de la FAU tipo X relación sintetizada con relación molar 1,2 en el crudo de reacción. Los sólidos recuperados se identificaron como ZCI6, ZCI7, ZCI8, ZCI9 y ZCI10 respectivamente y fueron caracterizados por DRXP.

4.1.4. Pruebas de Intercambio Iónico. 0,1g de los sólidos identificados ZCI7 y ZCI8 obtenidos de la síntesis con variación en los tiempos de envejecimiento a partir de silicato del clinker natural, se secaron a 300°C en un balón, bajo flujo constante de Nitrógeno durante 30min, una vez finalizado este tiempo el sólido se llevó a temperatura ambiente conservando la atmósfera de nitrógeno, para luego agregarle a cada muestra 27mL de Cloruro de Magnesio a 1000mg/L, sometiendo la mezcla a una agitación de 750rpm a 50°C, durante 2h, tomando alícuotas de la solución cada 5min en la primera media hora y luego cada 30min hasta completar las 2h. Esta secuencia, también se realizó con Cloruro de Calcio a la misma concentración y luego con una mezcla de estos cationes a 500mg/L de cada catión. El análisis de intercambio iónico se efectuó por absorción atómica.

5. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1. TRATAMIENTO DEL CLINKER NATURAL

Se realizó el tratamiento de calcinación a la muestra para eliminar contaminantes orgánicos presentes en el clinker natural y se maceró en un mortero de ágata con la finalidad de garantizar tamaño de grano uniforme menor de $32\mu\text{m}$ (400mesh).

La caracterización del clinker, fue realizada en estudios anteriores por el grupo GIQUE de la Universidad Industrial de Santander, donde se reportó por la técnica de FRX que el clinker natural está compuesto mayoritariamente por Si (56,07%) lo que lo hace un buen precursor para la síntesis de zeolitas. Los principales contaminantes son Al (25,05%) y Fe (9,98%), también se encuentra otros componentes en menor proporción como el K (3,31%), Mg (1,99%), Ca (1,54%), Ti (1,15%) entre otros¹⁰.

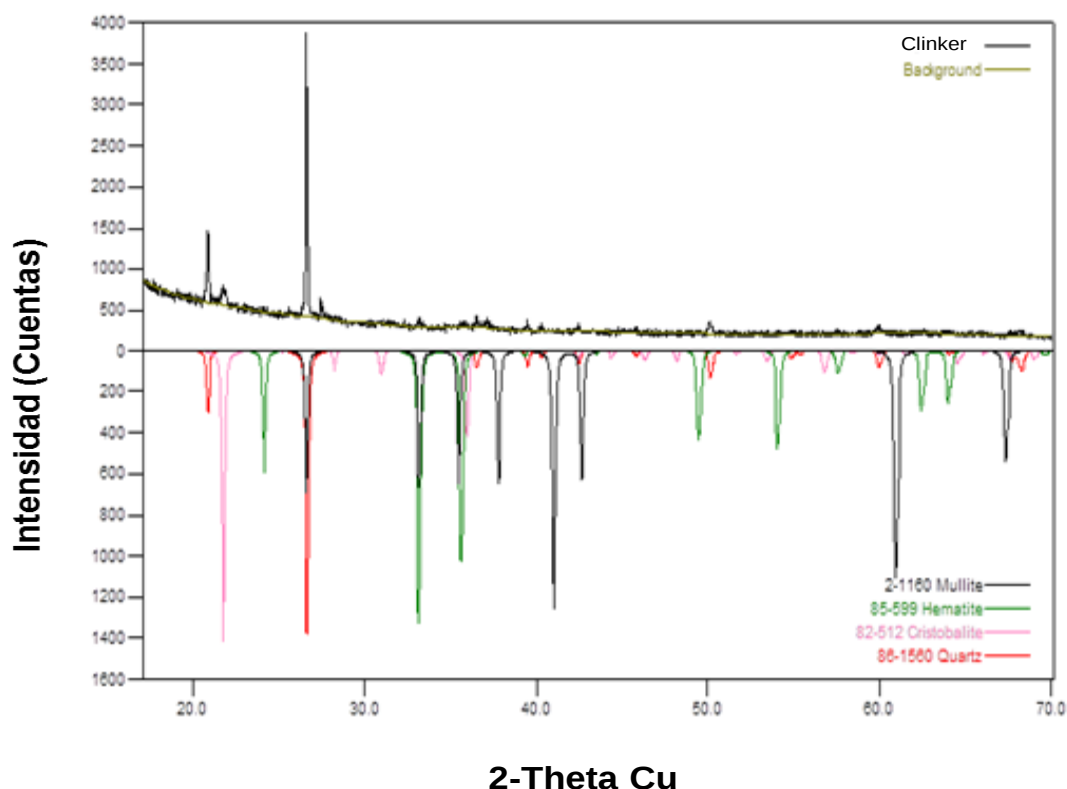
Dentro de las fases cristalinas encontradas principalmente por la técnica de DRXP se encuentran: Hematita (Fe_2O_3), Mullita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), los polimorfos del SiO_2 : Cuarzo y Cristobalita¹⁰.

5.1.1. Lixiviación del Clinker Natural. Se empleó el proceso de lixiviación puesto que permite la extracción en mayor concentración de los cationes contaminantes.

Basados en los resultados obtenidos por FRX y DRX en estudios previos por el grupo de investigación GIGUE, se puede evidenciar por FRX en los análisis de composición elemental, que los elementos que mayor predominio tiene en el clinker natural tratado son el Si con contenido del 64,47% en peso, seguido del Al con 16,74% en peso y el Fe con contenidos del 11,37% en peso y los demás elementos presentes en el clinker natural tratado, sus contenidos en cada uno de estos elementos no superan el 7% en peso aproximadamente¹⁰.

Dentro de las fases cristalinas que se identificaron mediante el análisis cualitativo por DRX, se encuentran el Cuarzo, Cristobalita, Óxidos de Hierro tipo Hematita, Aluminosilicato tipo mullita, como se aprecia en la Figura 4¹⁰.

Figura 4. Perfil de difracción del clinker natural después del proceso de lixiviación.



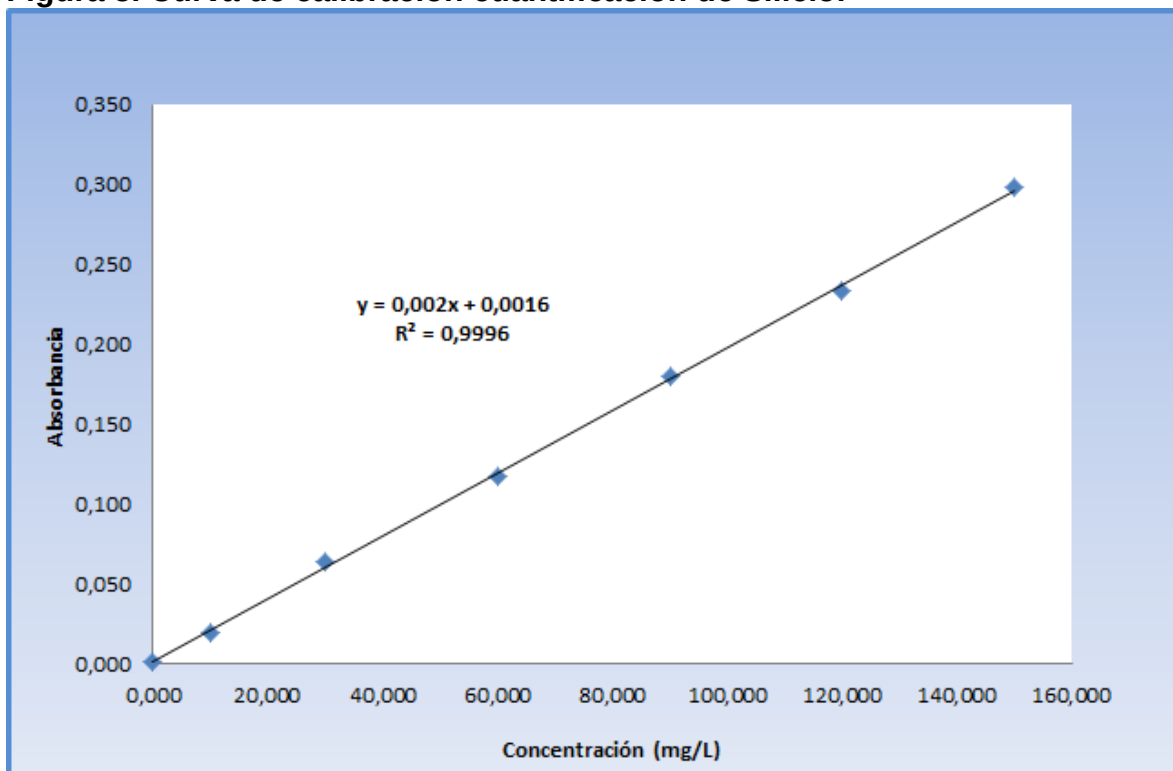
5.1.2. Extracción del Silicato de Sodio. El sólido obtenido después de realizar el proceso de lixiviación y tratado con una solución alcalina siguiendo la reacción (1), se cuantifico por A.A.



La curva de calibración empleada para la cuantificación mostrada en la Figura 5 permitió determinar que la solución contiene 41585mg/L de silicio.

Es de aclarar que para realizar la cuantificación del Silicio presente en la solución de silicato de sodio, se debió realizar diluciones con el propósito que el valor medido de absorbancia se encontrara dentro del rango de la curva de calibración donde se garantiza la linealidad de la misma.

Figura 5. Curva de calibración cuantificación de Silicio.

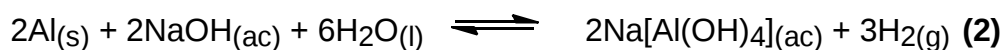


Gráfica realizada en software Microsoft Office Excel 2010

5.2. TRATAMIENTO DEL ALUMINIO POST CONSUMO

5.2.1. Preparación del Aluminio. El aluminio al ser calcinado a 600°C y tratado con NaCl se evidenció la presencia de una coloración grisácea en la superficie dada por la oxidación parcial de aluminio, además de ver que el material era más fácilmente fragmentable.

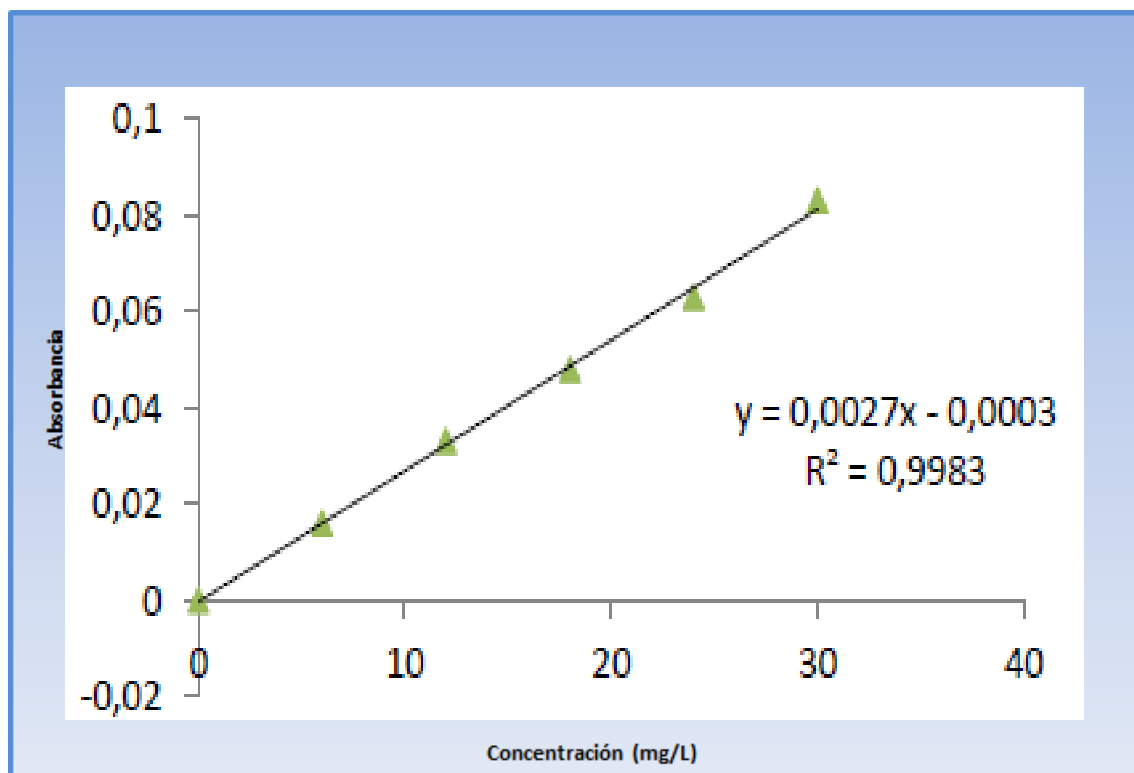
5.2.2. Extracción del Aluminato de Sodio. El aluminio extraído se cuantificó por A.A basados en la reacción 2.



El filtrado se cuantificó por A.A obteniendo una concentración de 58103mg/L, empleando la curva de calibración descrita en la Figura 6.

Es de aclarar que para realizar la cuantificación del Aluminio presente en la solución de aluminato de sodio, se debió realizar diluciones con el propósito que el valor medido de absorbancia se encontrara dentro del rango de la curva de calibración donde se garantiza la linealidad de la misma.

Figura 6. Curva de calibración para el aluminio obtenida por Absorción Atómica.

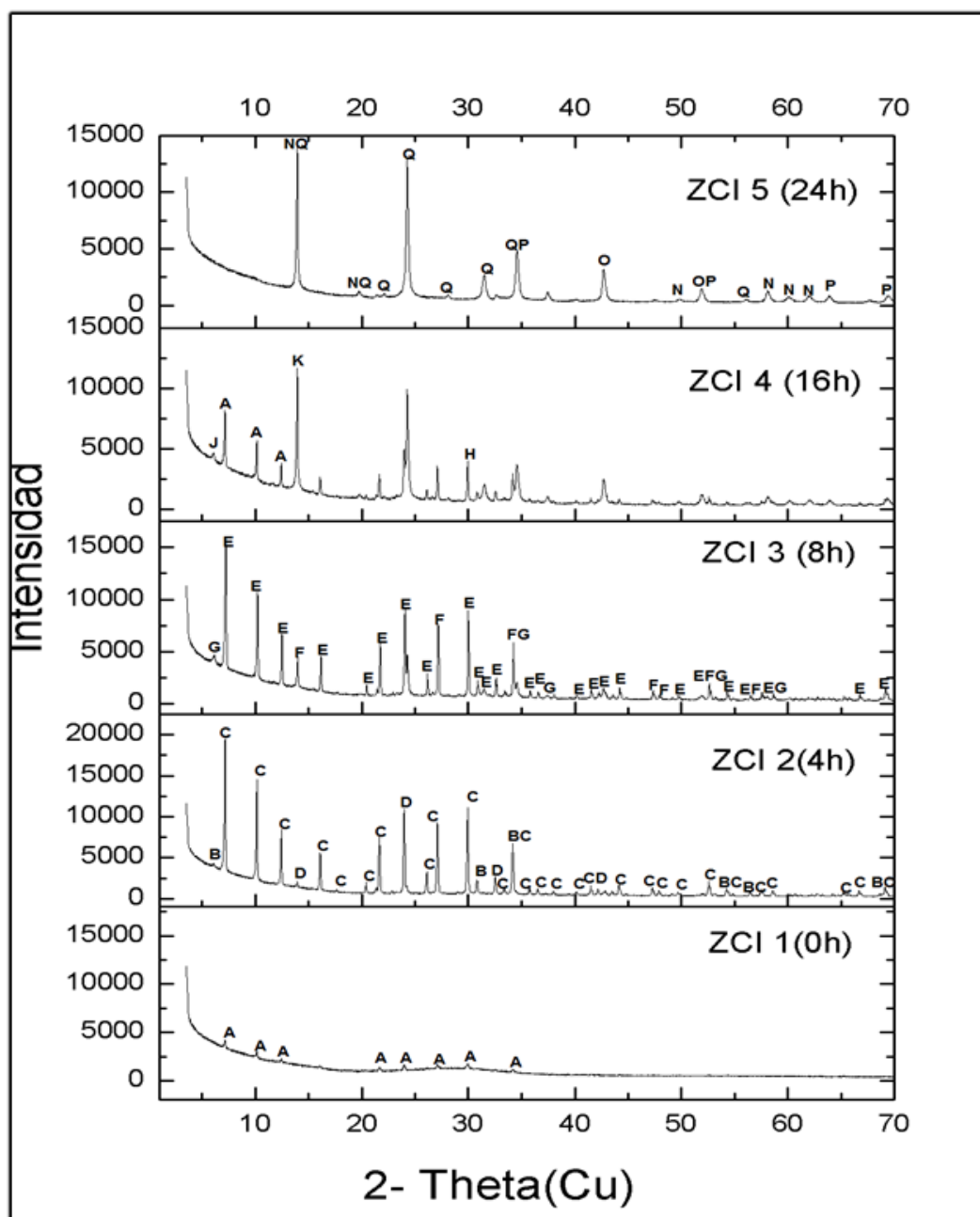


Gráfica realizada en software Microsoft Office Excel 2010

5.3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LA ZEOLITA FAUJASITA TIPO X

5.3.1. Síntesis de la Zeolita relación 1,2 (Si/Al). Los materiales sintetizados después de mezclar los precursores de silicio (20,8mL) a 41585mg/L y de aluminio (5mL) a 58103mg/L conservando una relación molar Si/Al de 1,2, se obtuvieron los perfiles descritos en la Figura 7.

Figura 7. Perfiles de difracción de la síntesis de la zeolita hechas a partir de una relación 1,2 (Si/Al), las letras se describen en la Tabla 1.



El análisis cualitativo de los perfiles de DRX se realizó utilizando el programa comercial SEARCH-MACHT. En la Tabla 1 se muestra cada una de las fases cristalinas presentes en los diferentes tiempos de maduración 0, 4, 8, 16 y 24 horas.

Tabla 1. Fases cristalinas encontradas en el proceso de síntesis relación 1,2 Si/Al.

CÓDIGO	FASE CRISTALINA	FÓRMULA	PDF
A	LTA	$\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}\cdot 216\text{H}_2\text{O}$	39-222
B	LTA	$\text{Na}_{17.52}\text{Al}_{24}\text{Si}_{24}\text{O}_{96}\text{H}_{6.48}$	72-2422
C	LTA	$(\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48})\text{NaAlO}_2(\text{H}_2\text{O})_{29}$	89-3859
D	LTA	$1.0\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 1.68\text{SiO}_2\cdot 173\text{H}_2\text{O}$	31-1270
E	LTA	$\text{Na}_{12}(\text{AlSiO}_4)_{12}$	71-370
F	FAU-Na	$\text{Na}_{14}\text{Al}_{12}\text{Si}_{13}\text{O}_{51}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	28-1036
G	Zeolita X	$\text{Na}_{64}\text{Al}_{54}\text{Si}_{138}\text{O}_{384}\text{Te}_5$	71-1138
H	LTA	$\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}$	39-223
I	Sodolita	$\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{NO}_2)(\text{CO}_3)_{0.5}$	48-443
J	FAU-NaX	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{2.5}\text{O}_9\cdot 6.2\text{H}_2\text{O}$	38-237
K	Chabazita-Na	$\text{NaAlSiO}_4\cdot x\text{H}_2\text{O}$	44-248
L	Natrolita	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{H}_2\text{O})_2$	75-1731
M	Sodolita	$\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{OH})_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$	41-535
N	Sodolita	$\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	42-216
O	Sodolita	$1.08\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 1.68\text{SiO}_2\cdot 1.8\text{H}_2\text{O}$	31-1271
P	Sodolita	$\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{OH})_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$	41-535
Q	Sodolita	$\text{Na}_{7.89}(\text{AlSiO}_4)_6(\text{NO}_3)_{1.92}$	86-1030

En la muestra identificada como ZCI1, se observa reflexiones de baja intensidad, con estructuras cristalinas que corresponde a la fase cristalina zeolita LTA (PDF 39-222), al aumentar el tiempo de envejecimiento a 4h (ZCI2) se evidencia la formación de diversas fases tipo LTA que difieren en su grado de hidratación (PDF 72-2422, 89-3859 y 31-1270), se puede destacar el aumento de la cristalinidad de los materiales con la aplicación del tiempo de envejecimiento, lo cual se explica debido a que el tratamiento térmico promueve el crecimiento de los granos formados previamente durante el proceso de maduración. Al llevar el tiempo de envejecimiento a 8h (ZCI3) se sigue evidenciando la presencia de las fases tipo LTA y adicionalmente se ve la presencia de una fase tipo Faujasita NaX (PDF 28-1036). En la muestra ZCI4 se observa la zeolita LTA con diferentes grados de hidratación con PDF 39-222 y 39-223, sodolita (PDF 48-443), chabazita sódica, natrolita y la FAU-NaX (PDF 38-237)) que es la zeolita de interés en este trabajo de investigación. Por último la muestra ZCI5, se observa otras fases cristalinas tipo sodalita.

5.3.2. Síntesis de la zeolita relación 2,4 (Si/Al). Los materiales sintetizados después de mezclar los precursores de silicio a 83170mg/L y de aluminio a 58103mg/L conservando una relación molar Si/Al de 2,4, presentaron los perfiles descritos en la Figura 8. La descripción de los códigos utilizados sobre los picos de las diferentes fases se presentan en la Tabla 2.

Figura 8. Perfiles de difracción con variación en los tiempos de envejecimiento de la muestra ZCI6 a ZCI10. Donde R y J representa Faujasita NaX, D y S representa fases de zeolita LTA y T representa zeolita A (Ver Tabla 2).

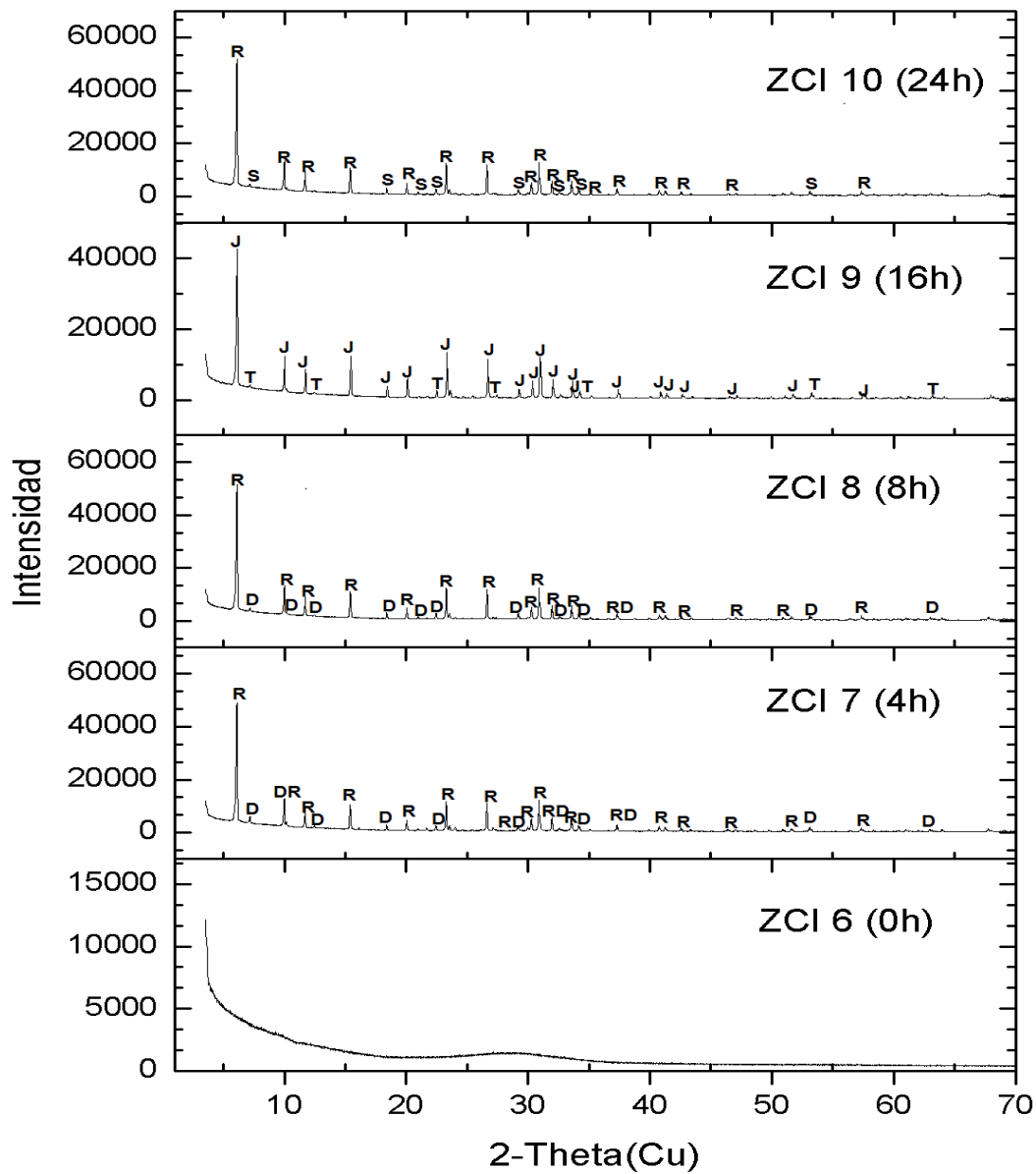


Tabla 2. Fases cristalinas encontradas en el proceso de síntesis relación 2,4 Si/Al

CÓDIGO	FASE CRISTALINA	FÓRMULA	PDF
R	FAU-NaX	$\text{Na}_{88}\text{Al}_{88}\text{Si}_{104}\text{O}_{384} \cdot 220\text{H}_2\text{O}$	39-218
D	Zeolita LTA	$\text{Na}_{12}(\text{AlSiO}_4)_{12}$	71-370
J	FAU-NaX	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{2.5}\text{O}_{9.6} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	38-237
T	Zeolita LTA	$\text{Na}_{92.70}(\text{Si}_{96.96}\text{Al}_{95.04}\text{O}_{384})(\text{H}_2\text{O})_{6.95}$	89-5421
S	Zeolita LTA	$\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}$	83-2151

Al comparar cada uno de los resultados del análisis cualitativo realizado por DRX, en esta segunda fase de relación 2,4, se observó básicamente la presencia de la fase correspondiente a Faujasita NaX con relación molar Si/Al a nivel estructural de 1,25 representada con la letra J en la muestra ZCI9 PDF 38-237 y Faujasita NaX con relación Si/Al 1,18 representada con la letra R en las muestras ZCI7, ZCI8 y ZCI10 y la zeolita LTA a nivel de trazas (baja intensidad) con PDF 71-370 y 83-2151 (Tabla 2 y Figura 8). Los anteriores resultados indica que en cada uno de los tiempos de envejecimiento, se presentó un óptimo crecimiento de los cristales que se refleja en cada perfil de difracción, lo que garantiza que las condiciones de trabajo utilizadas fueron las más favorables para la síntesis de la zeolita Faujasita comparadas con las aplicadas para cuando se mezclaron los precursores a una relación molar de 1,2. Nótese que a cero horas de envejecimiento, no se observó la presencia de ningún pico característico de ninguna fase lo cual indica que el cristalito no ha alcanzado el tamaño suficiente para detectarse por DRX y se encuentra como material amorfo. (Figura 8).

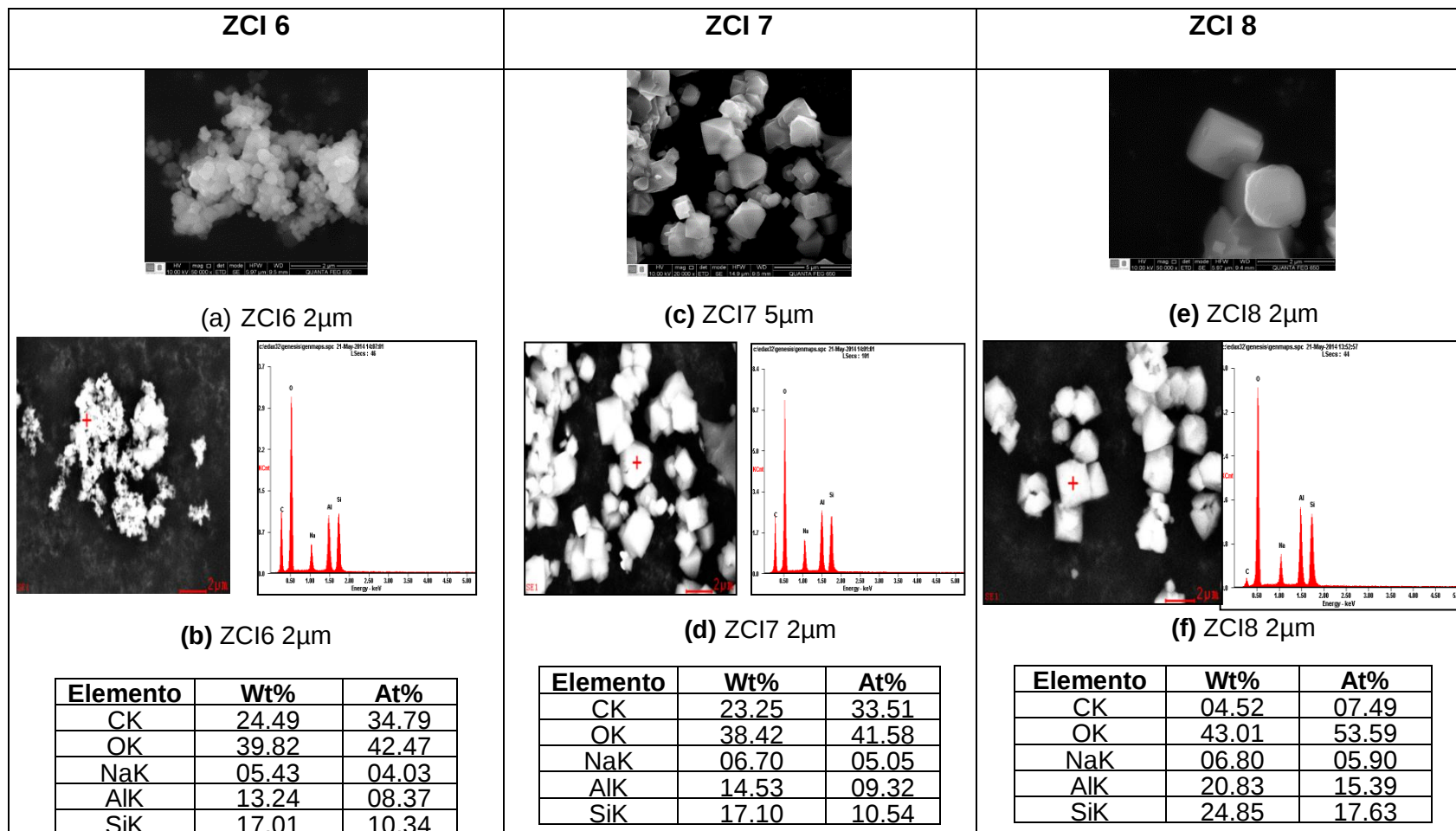
De lo anterior se puede evidenciar que para la síntesis de la zeolita Faujasita NaX a partir de una solución de silicato de sodio de 41585ppm derivado de clinker natural y aluminio a 58103ppm solubilizado de material post-consumo, se requiere una saturación en la relación de Si/Al en el crudo de reacción de 2,4, una maduración de 192h y un envejecimiento a 90°C. Esto muestra la complejidad asociada a la síntesis de zeolitas tipo Faujasita NaX, la cual se encuentra influenciada por la concentración de los precursores, la saturación en el crudo de reacción, las condiciones de maduración, envejecimiento y las relaciones de Si/Al, Al/Na y Si/Na.

De los resultados obtenidos se escogió la serie de 0, 4 y 8h de envejecimiento de la relación 2,4 para caracterizarse por Microscopía Electrónica de Barrido y para realizar los ensayos de intercambio iónico, se seleccionaron las zeolitas de 4 y 8h de envejecimiento. Estos materiales se escogieron debido que de acuerdo con los resultados obtenidos por DRX de polvo, permiten realizar el análisis sobre la

influencia del tiempo de envejecimiento en las propiedades superficiales del material y su capacidad de intercambio.

En la Figura 9 se muestran las fotografías obtenidas mediante la técnica de MEB tomadas a la serie de zeolitas sintetizadas con relación Si/Al de 2,4 a diferentes tiempos de envejecimientos donde se observa el aumento del tamaño de los cristales a medida que éste aumenta.

Figura 9. Microscopía Electrónica de Barrido de la zeolita FAU a diferente tiempo de envejecimiento.

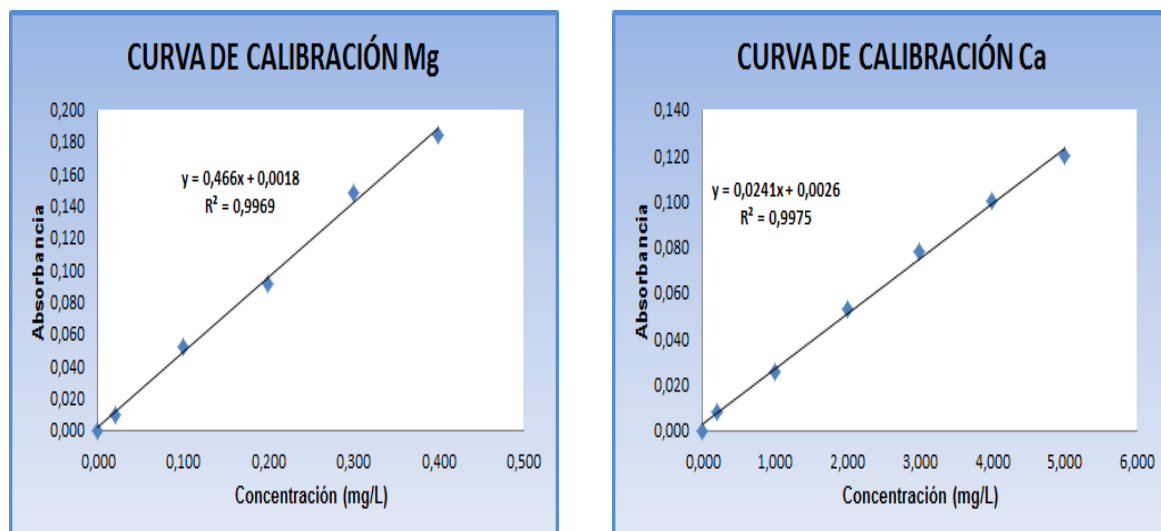


En la imagen correspondiente a ZCI6 (0h de envejecimiento), se observan aglomerados con apariencia morfológica y cristales de menor tamaño que los mostrados en la imagen ZCI8 (8h de envejecimiento), donde se observa que los cristales presentan una apariencia de sobrecrecimiento. En la imagen (c), la cual se observa que el tamaño de los cristales son más grandes. Puntualmente se evidenció la presencia de los elementos carbono, oxígeno, sodio, aluminio y silicio con abundancia relativa mostrada en la figura 9(b), 9(d) y 9(f). En las gráficas 9(b), 9(d) se observa que el carbono y el oxígeno se presentan en mayor proporción, lo cual indica que estas zeolitas presentan mayor basicidad en su superficie. Por otra parte, la baja proporción de carbono y su más alta relación de oxígeno, incluso mayor que el presente en las zeolitas 9(b) y 9(d) indica que la zeolita posee mayor cantidad de agua y por tal razón, corresponde a una zeolita prácticamente neutra.

5.4. PRUEBAS DE INTERCAMBIO IÓNICO

El rango de las concentraciones para las curvas de calibración se estableció teniendo en cuenta la linealidad de la concentración de los metales, para el caso del Magnesio el rango es de 0 a 0,5 mg/L y para el Calcio de 0 a 5,0 mg/L, dicha linealidad es confirmada con las ecuaciones obtenidas para cada una de las gráficas, mediante la evaluación de los mínimos cuadrados, el cual fue para el Mg de 0.9969 y para el Calcio de 0.9975.

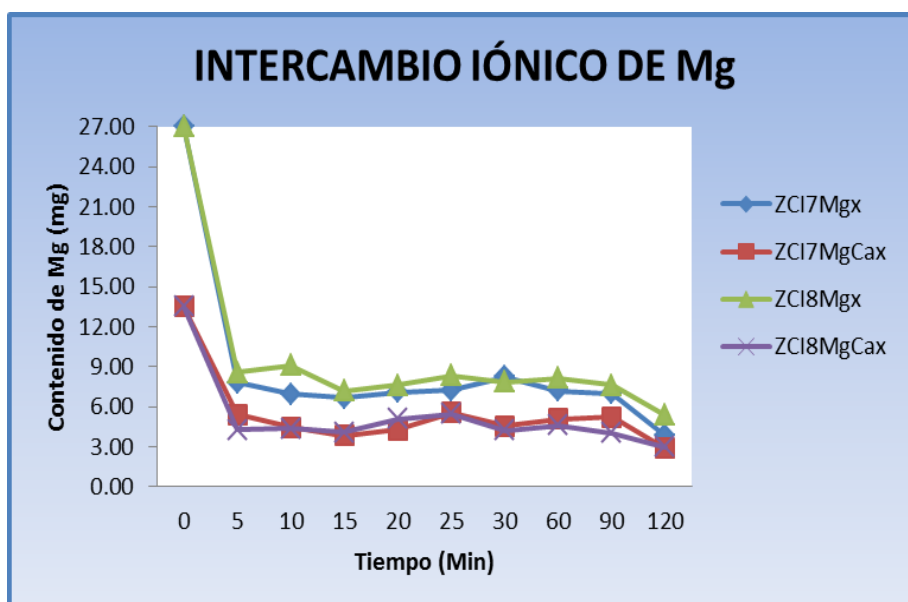
Figura 10. Curva de calibración para la determinación contenido de Mg y Ca



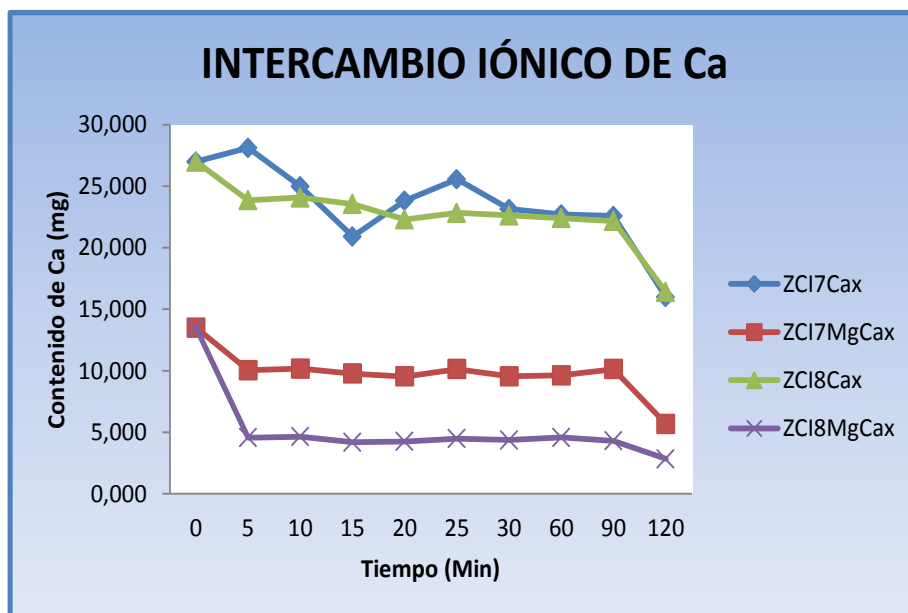
Gráfica realizada en software Microsoft Office Excel 2010

Evaluando los resultados de absorción atómica para las alícuotas durante el intercambio y las soluciones remanentes después de terminado el intercambio catiónico de las zeolitas identificadas como ZCI7(4h de envejecimiento ZCI7Mg, ZCI7MgCa y ZCI7Ca), ZCI8(8h de envejecimiento ZCI8Mg, ZCI8MgCa y ZCI8Ca) con las soluciones de Magnesio, Magnesio-Calcio en igual proporción y Calcio, se obtuvieron los resultados descritos en la Figura 11; en el cual se observa que el intercambio catiónico en los materiales se lleva a cabo en los primeros cinco minutos, además de observar que al retirar las alícuotas de solución hay desplazamientos bruscos en la concentración del material, los cuales se deben a la desestabilización del equilibrio químico logrado en los primeros cinco minutos.

Figura 11. Monitoreo intercambio iónico de las soluciones con Magnesio, Magnesio-Calcio y Calcio expuestas a 0,1g de Zeolita.



Gráfica realizada en software Microsoft Office Excel 2010



Gráfica realizada en software Microsoft Office Excel 2010

Otro dato importante que se puede evidenciar en la **Figura 11** es que la concentración de las soluciones de calcio tratadas con la zeolitas **ZCI7** y **ZCI8** permanecen altas y disminuyen significativamente lo que indica que la estructura no presenta una buena capacidad de intercambio para el catión calcio, pero al combinar los cationes de calcio y magnesio se observó que el porcentaje de intercambio del catión calcio aumentaba del 23,25% hasta el 43,48% para **ZCI7** y del 29,61% hasta el 72,49% para **ZCI8**, tal como se muestra en la **Tabla 4**. Lo anterior demuestra que existe una influencia de los cationes magnesio sobre las esferas de hidratación del calcio, debido a que al encontrarse ambos iones en la misma solución, sus esferas de hidratación se promedian logrando un tamaño óptimo para su fijación dentro de las zeolitas.

Tabla 3. Rendimiento en la remoción del Magnesio y Calcio

ID	Mg INICIAL	Mg FINAL	Ca INICIAL	Ca Final	INTERCAMBIO IÓNICO	INTERCAMBIO IÓNICO
MUESTRA	mg	mg	mg	mg	Ca %	Mg %
ZCI7Mgx	27,00	3,82	0,00	0,00	N.A	80,23
ZCI7MgCax	13,50	2,88	13,50	5,68	43,48	71,61
ZCI8Mgx	27,00	5,37	0,00	0,00	N.A	74,20
ZCI8MgCax	13,50	2,96	13,50	2,84	72,49	71,46
ZCI7Cax	0,00	0,00	27,00	15,98	23,25	N.A
ZCI8Cax	0,00	0,00	27,00	16,40	29,61	N.A

Al término de los estudios de intercambio se obtuvieron sólidos blancos los cuales al ser caracterizados por DRXP permitieron obtener los perfiles descritos de en la **Figura 12**.

Figura 12. Comparación de los perfiles de DRX de las muestras ZCI7 y ZCI8 después del intercambio iónico.

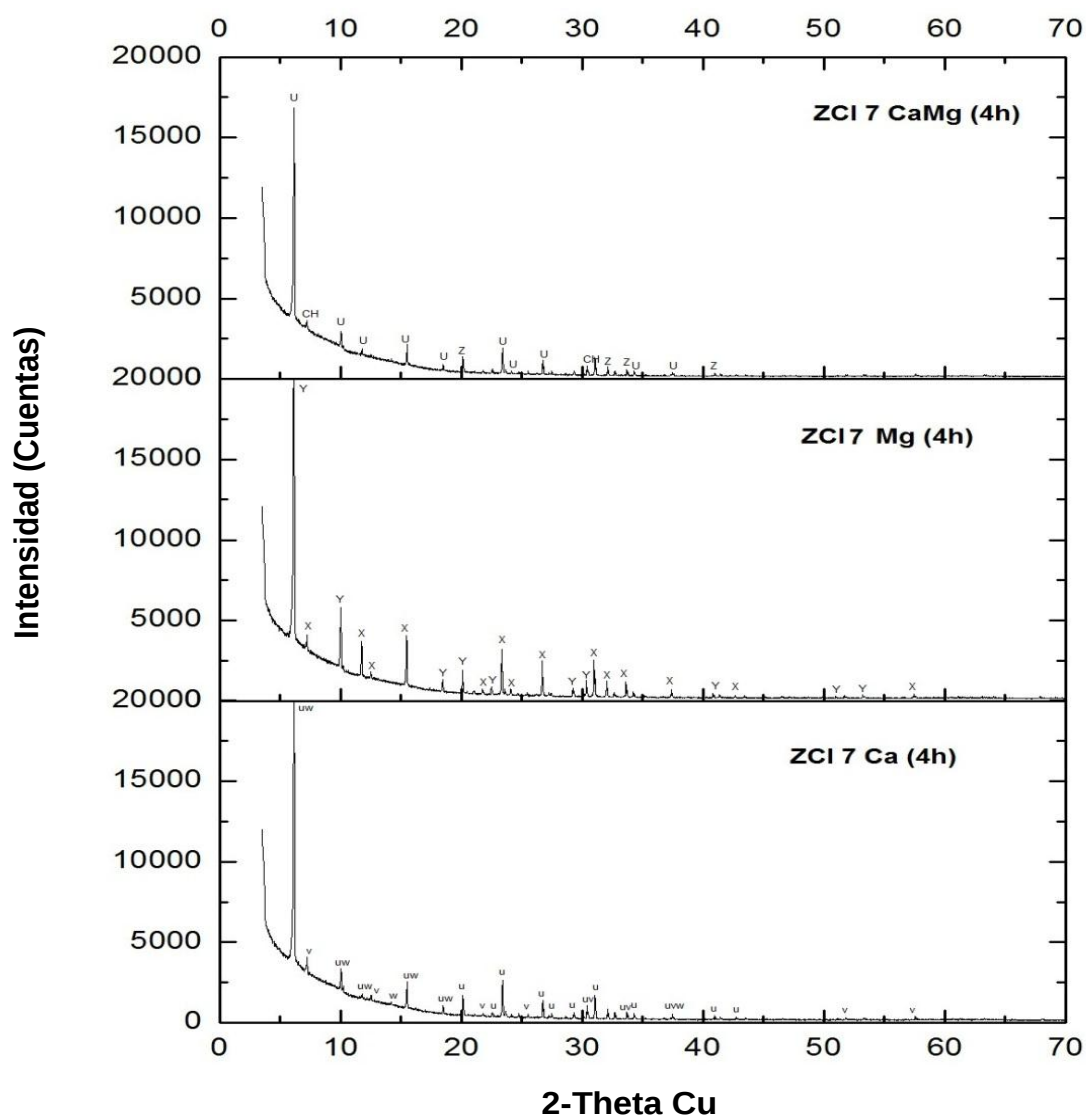


Tabla 4. Fases de aluminosilicatos presentes antes y después del intercambio iónico.

Muestras antes del intercambio	Fases	Muestras después del intercambio con Calcio	Fases
ZCI 7	$\text{Na}_{88}\text{Al}_{88}\text{Si}_{104}\text{O}_{384} \cdot 220\text{H}_2\text{O}$	ZCI 7 Ca	$(\text{Ca}, \text{Na}) \cdot \text{Al}_2\text{Si}_{2.5}\text{O}_9 \cdot 6.4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}_{5.6}\text{Al}_{12.3}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}$ $\text{Ca}_{40}\text{Al}_{80}\text{Si}_{112}\text{O}_{384} (\text{H}_2\text{O})_{116}$
ZCI 8	$\text{Na}_{12}(\text{AlSiO}_4)_{12}$ $\text{Na}_{88}\text{Al}_{88}\text{Si}_{104}\text{O}_{384} \cdot 220\text{H}_2\text{O}$	ZCI 8 Ca	$(\text{Ca}, \text{Na}) \cdot \text{Al}_2\text{Si}_{2.5}\text{O}_9 \cdot 6.4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}_{5.57}\text{Al}_{12.3}\text{Si}_{12}\text{O}_{49.2}\text{H}_{2.34}$ $\text{Ca}_{40}\text{Al}_{80}\text{Si}_{112}\text{O}_{384} (\text{H}_2\text{O})_{116}$
Muestras antes del intercambio	Fases	Muestras después del intercambio con Magnesio	Fases
ZCI 7	$\text{Na}_{88}\text{Al}_{88}\text{Si}_{104}\text{O}_{384} \cdot 220\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_{12}(\text{AlSiO}_4)_{12}$	ZCI 7 Mg	$\text{Mg}_{46}(\text{Al}_{92}\text{Si}_{100}\text{O}_{384}) (\text{H}_2\text{O})_4$ $\text{Ca}_{5.57}\text{Al}_{12.3}\text{Si}_{12}\text{O}_{49.2}\text{H}_{2.34}$
ZCI 8	$\text{Na}_{12}(\text{AlSiO}_4)_{12}$ $\text{Na}_{88}\text{Al}_{88}\text{Si}_{104}\text{O}_{384} \cdot 220\text{H}_2\text{O}$	ZCI 8 Mg	$\text{Mg}_{46}(\text{Al}_{92}\text{Si}_{100}\text{O}_{384}) (\text{H}_2\text{O})_4$ $\text{Mg}_{5.6}\text{Al}_{12.3}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}$
Muestras antes del intercambio	Fases	Muestras después del intercambio con Calcio y Magnesio	Fases
ZCI 7	$\text{Na}_{88}\text{Al}_{88}\text{Si}_{104}\text{O}_{384} \cdot 220\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_{12}(\text{AlSiO}_4)_{12}$	ZCI 7 CaMg	$(\text{Ca}, \text{Na}) \cdot \text{Al}_2\text{Si}_{2.5}\text{O}_9 \cdot 6.4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}_{18.56}\text{Mg}_{8.64}(\text{Al}_{92}\text{Si}_{100}\text{O}_{384}) (\text{H}_2\text{O})_{109.44}$ $\text{Na}_8\text{Mg}_2\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} (\text{H}_2\text{O})_{.75}$
ZCI 8	$\text{Na}_{12}(\text{AlSiO}_4)_{12}$ $\text{Na}_{88}\text{Al}_{88}\text{Si}_{104}\text{O}_{384} \cdot 220\text{H}_2\text{O}$	ZCI 8 CaMg	$(\text{Ca}, \text{Na}) \cdot \text{Al}_2\text{Si}_{2.5}\text{O}_9 \cdot 6.4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}_{5.57}\text{Al}_{12.3}\text{Si}_{12}\text{O}_{49.2}\text{H}_{2.34}$ $\text{Mg}_{46}(\text{Al}_{92}\text{Si}_{100}\text{O}_{384}) (\text{H}_2\text{O})_4$

6. CONCLUSIONES

Se logró obtener los precursores de silicato y aluminato de sodio a partir de los residuos de clinker natural y aluminio post-consumo.

Se estableció que al mezclar los precursores de silicio y aluminio en una relación molar de Si/Al de 1,2 se forma mayoritariamente la fases zeolíticas tipo LTA; mientras que cuando la mezcla se hace manteniendo una relación molar Si/Al de 2,4 bajo las mismas condiciones que la Si/Al de 1,2, se logra sintetizar la fase de zeolita tipo Faujasita.

Se estableció que la capacidad de intercambio de la zeolita Faujasita X, es mayor para el catión Magnesio que para el catión Calcio, logrando porcentajes de extracción entre (74-80%) para Magnesio, y entre (23-29%) para Calcio.

Se evidenció que cuando se mezclan los cationes en cantidades iguales; para el magnesio se presenta una disminución en los porcentajes de intercambio siendo estos aproximadamente del 71%. Mientras que para el calcio se logra un aumento de los porcentajes de intercambio hasta el 72%.

7. RECOMENDACIONES

Evaluar la aplicabilidad y desempeño de la zeolita sintetizada a nivel macro en el tratamiento de aguas residuales.

Estudiar las propiedades microestructurales para conocer el sistema cristalino, el grupo espacial y los parámetros de celda unidad, para que esta nueva fase indexada pueda ser publicada en la revista Powder Diffraction.

Evaluar la influencia del hierro, proveniente del clinker natural en la síntesis de la zeolita Faujasita tipo X.

Realizar la extracción y cuantificación del aluminio a partir del Clinker natural.

BIBLIOGRAFÍA

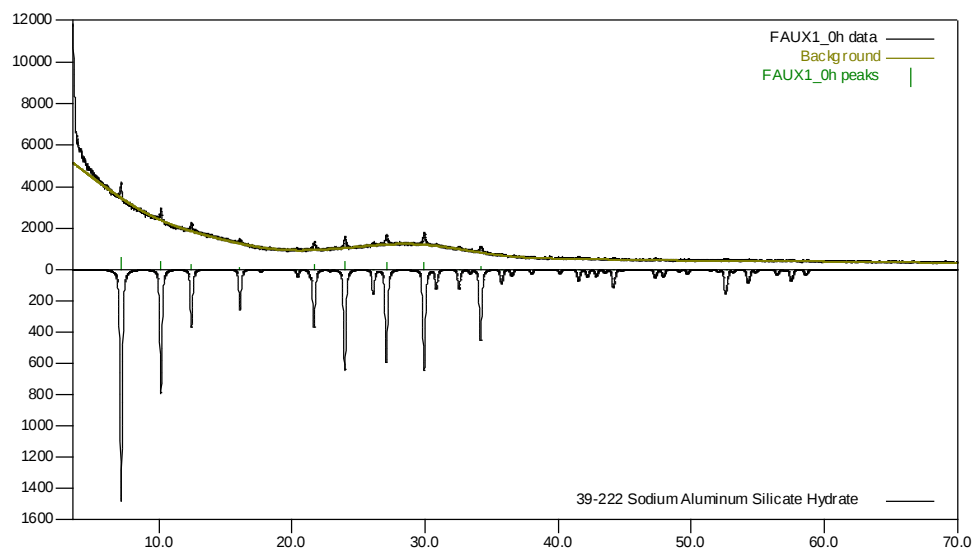
1. Agouborde, L. I. "Remoción de metales pesados por medio de adsorbentes no convecionales". Temuco: Universidad de la Frontera, 2008.
2. Bosch, P.; Schifter, I. "La zeolita: una piedra que hierve". Editorial, 1997, Ed 2a.
3. Shih, W.; Chang, H. "Conversion of fly ash into zeolites for ion-exchange applications". Mater. Lett, 1996, p 263-268.
4. Navarro, M.; Mateo, E.; Coronas, J. "Factores que Influyen en la Síntesis de Monocristales Milimétricos de Silicalita-1". España, 2010.
5. Querol, X.; Umaña, J.C.; Plana, F.; Alastuey, A.; López-Soler, A., Medinaceli, A., Valero, A., Domingo, M.J.; García-Rojo, E. "Synthesis of zeolites from fly ash at pilot plant scale. Examples of potential applications". Fuel 80, 2001, p 857-865.
6. Ríos, C.; Williams, C. "Synthesis of zeolitic materials from natural clinker: A new alternative for recylclin coal combustion by-products". Journal FUEL. 2008, Ed. 87, p 2482-2492.
7. Sandoval, M. "Estudio del proceso de zeolitización del clinker natural del Cerrejón, Guajira. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia, 2008, p 1-11.21.
8. Oviedo V.; Jenny, A. "Síntesis y caracterización de zeolitas tipo faujasita a partir de subproductos de la combustión del carbón por el método de fusión alcalina". Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia, 2010, p 93.
9. Omaña, A.; Rozo, L. "Aprovechamiento de las cenizas volantes obtenidas de la combustión del carbón para la síntesis de zeolitas tipo faujasita". Universidad Santo Tomas, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia, 2012, p 14-50.
10. Valdivieso, I. "Síntesis de Zeolitas LTA a partir de clinker natural de "El Cerrejón" (La Guajira-Colombia) y aluminio post-consumo", Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia, 2013, p 14-20.
11. Valdivieso, I. "Síntesis de Zeolitas LTA a partir de clinker natural de "El Cerrejón" (La Guajira-Colombia) y aluminio post-consumo". Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia, 2013, p 14-20.

12. Olmedo, J.; Mesa, T. "Uso de las cenizas volantes del carbón en la síntesis de materiales zeolíticos con propiedades intercambiadoras de ion amonio". Colombia, 2002.
13. Candela, S.; Quintero, J. "Cartografía de las zonas de "clinker" en las áreas de minería de la mina El Cerrejón. Albania, Guajira". Universidad Industrial de Santander, Colombia, 2004.
14. Rubinos, D. "Utilización de lodos rojos de bauxita en la contención e inactivación de residuos tóxicos y peligrosos". Universidade de Santiago de Compostela, España, 2007, p 30-38.
15. Capilla, A. "Evaluación del agotamiento del capital mineral de la tierra. Más allá del cambio climático" Universidad de Zaragoza: Zaragoza, España, 2012, p 42, 43.
16. Arpal, Asociación para el Reciclado de Productos de Aluminio. Aluminio y cambio climático. <http://www.aluminio.org> (accesado 05/07,2013).
17. Payra, P.; Dutta, P. "Handbook of zeolite science and technology. Chapter 1" The Ohio State University, Columbus, Ohio, U.S.A, 2003.
18. Breck, D.W. "Zeolite molecular sieves-structure, Chemistry and Use". John Wiley & sons, New York, 1974, p 771.
19. Gómez, J. "Síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas de zeolitas básicas". España: Universidad Complutense de Madrid, 2001.
20. Boveri, M. "Catalizadores sólidos ácidos para la síntesis de surfactantes". Madrid, 2012.
21. Alfaro, S; Valenzuela, M. "Cristalización de Zeolita Beta Mediante Conversión Asistida por Vapor: Influencia de los Parámetros de Síntesis". México, 2013.
22. Jacas, A.; Ortega, P.; Velasco, M; Cambor, M.; M, Rodríguez. "Síntesis de Zeolita LTA Sobre Soportes de Corindón: Evaluación Preliminar para la Eliminación de Metales Pesados de Efluentes Acuáticos". España, 2012.
23. Fleischer, M.; Mandarino, J.A. "Glosary of Mineral Species". The Mineralogical Record Inc. Tucson, 1991, Ed 6, p 256.

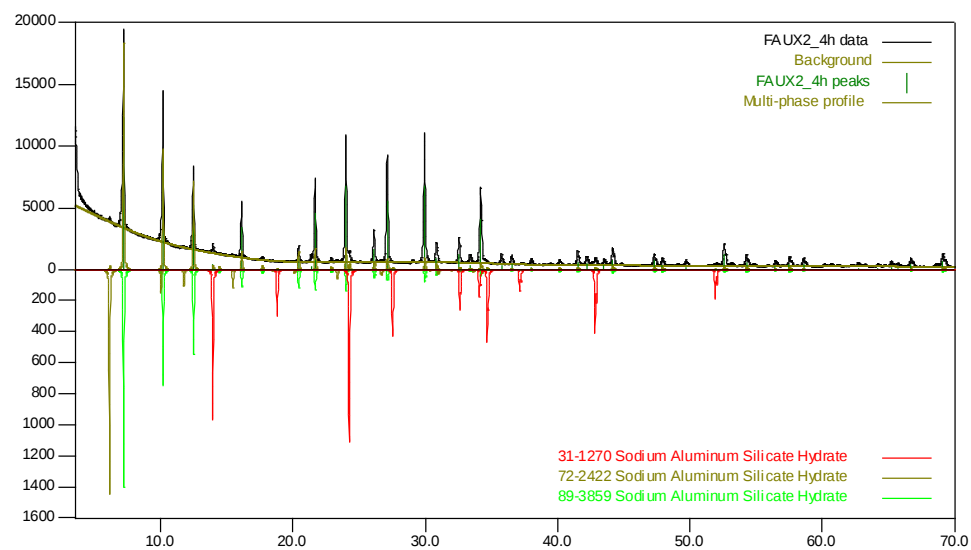
ANEXOS

Anexo A. Análisis cualitativos de los perfiles de difracción obtenidos de la relación Si/Al 1,2.

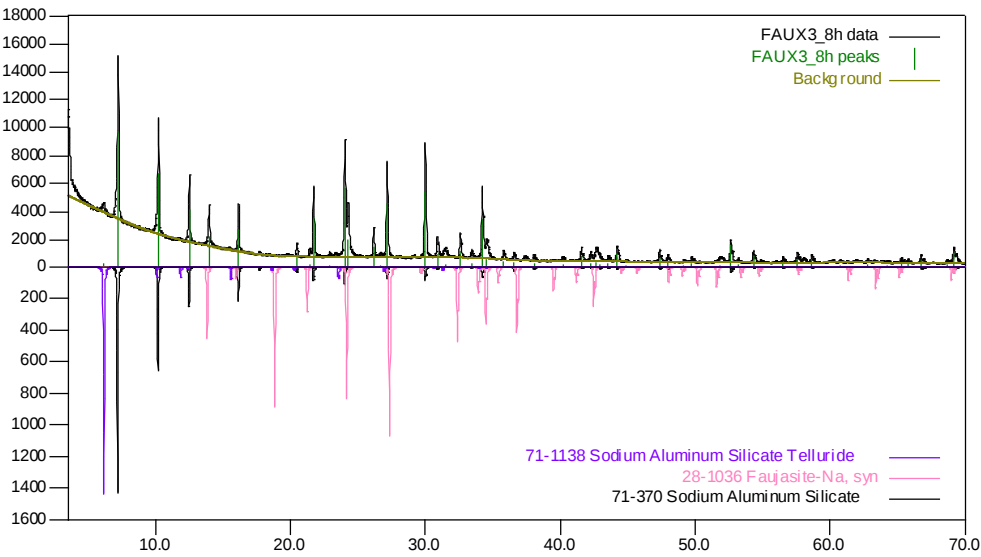
ZIC1



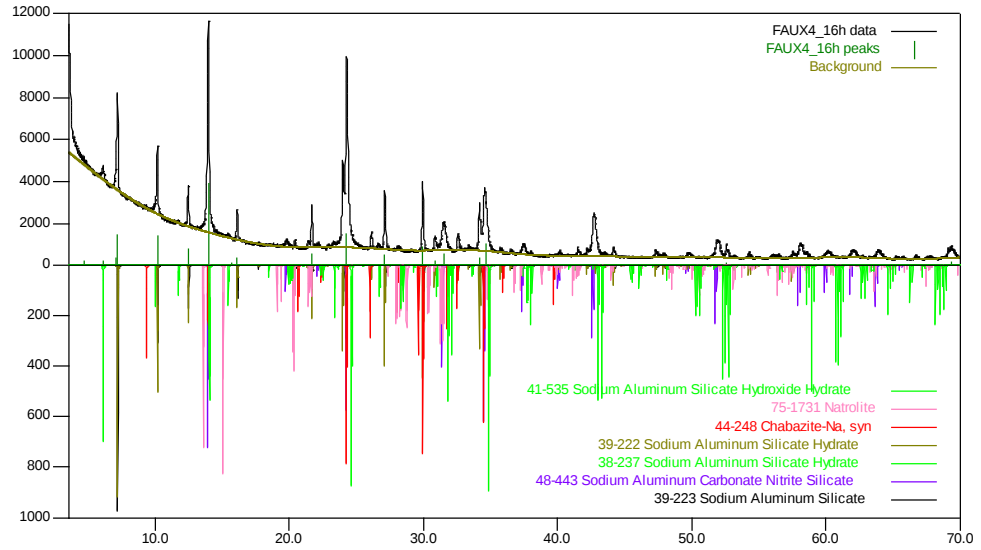
ZIC2



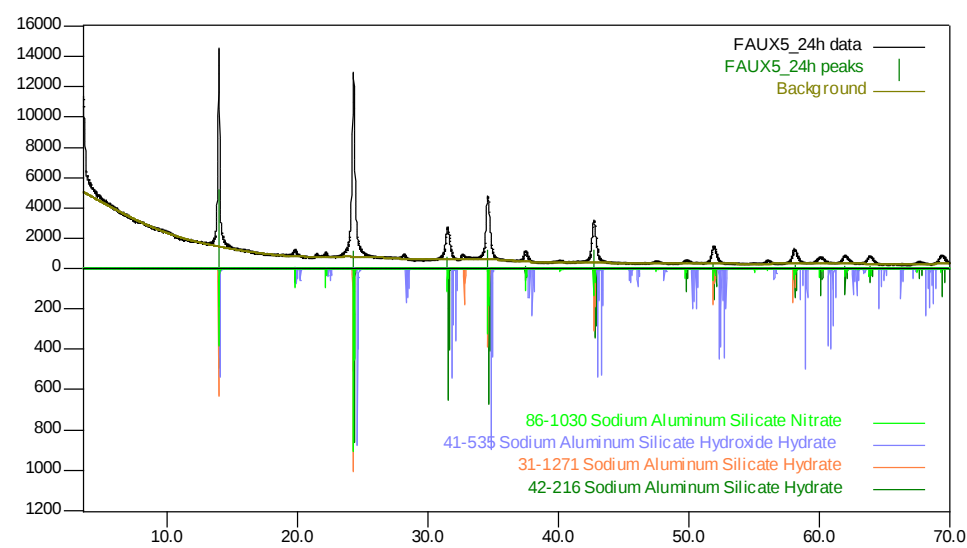
ZIC3



ZIC4

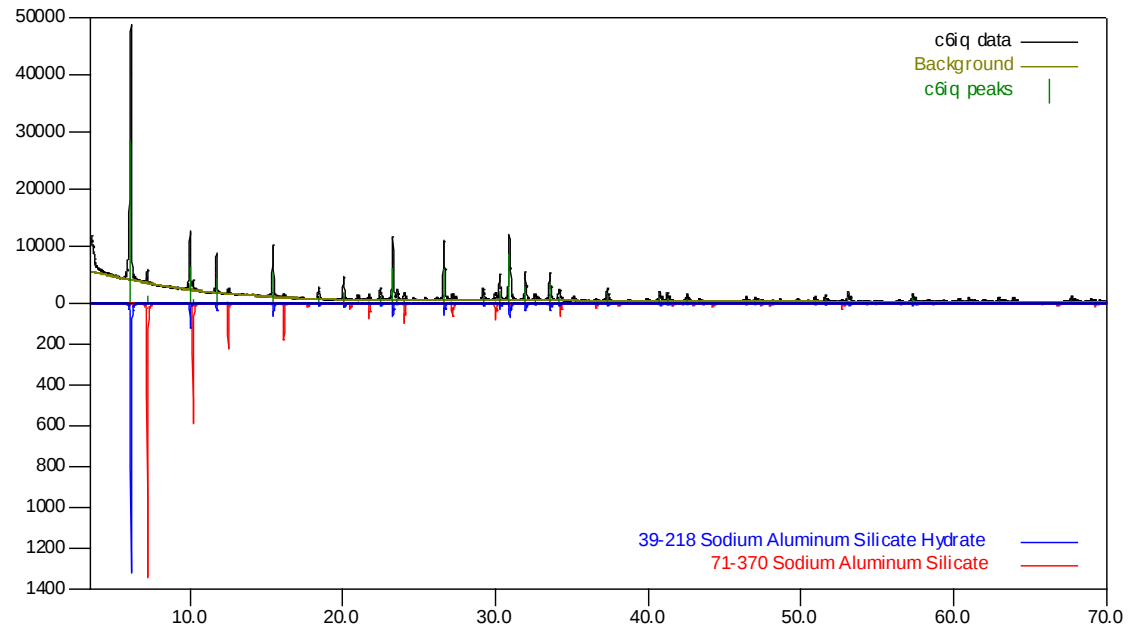


ZIC5

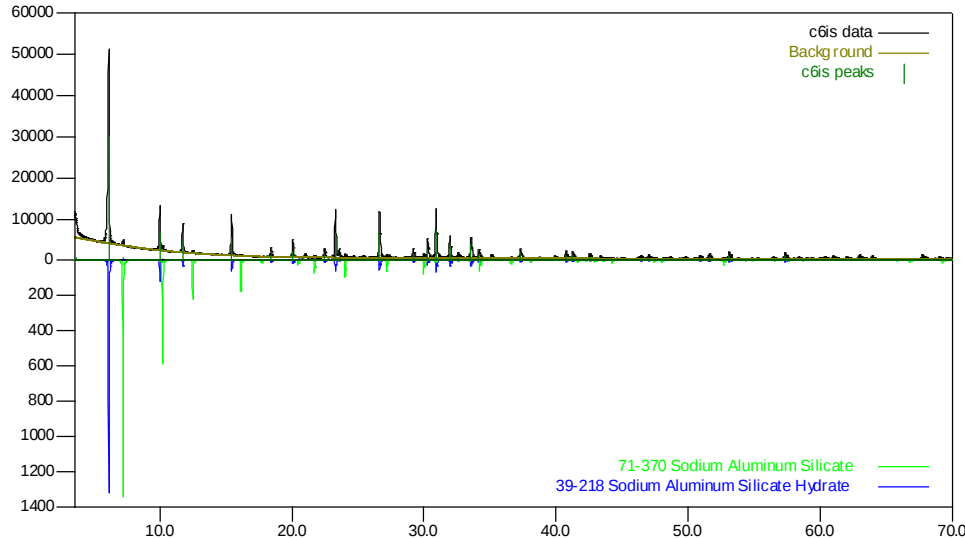


Anexo B. Análisis cualitativos de los perfiles de difracción obtenidos de la relación Si/Al 2,4.

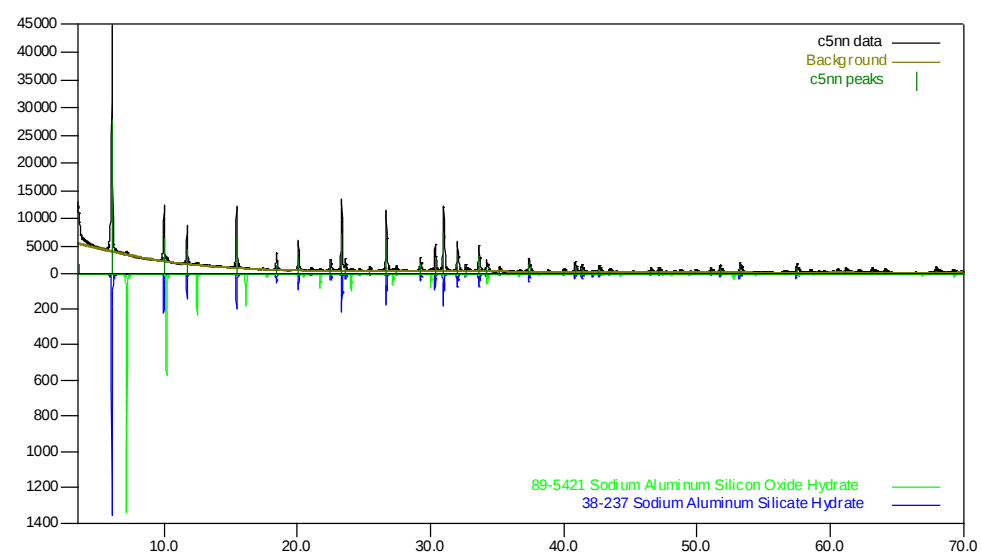
ZIC7



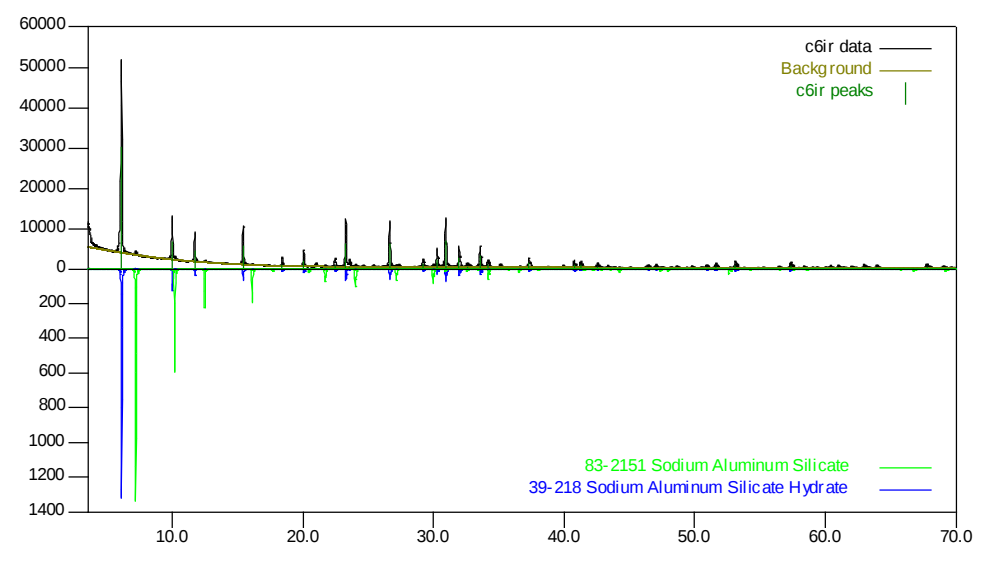
ZIC8



ZIC9

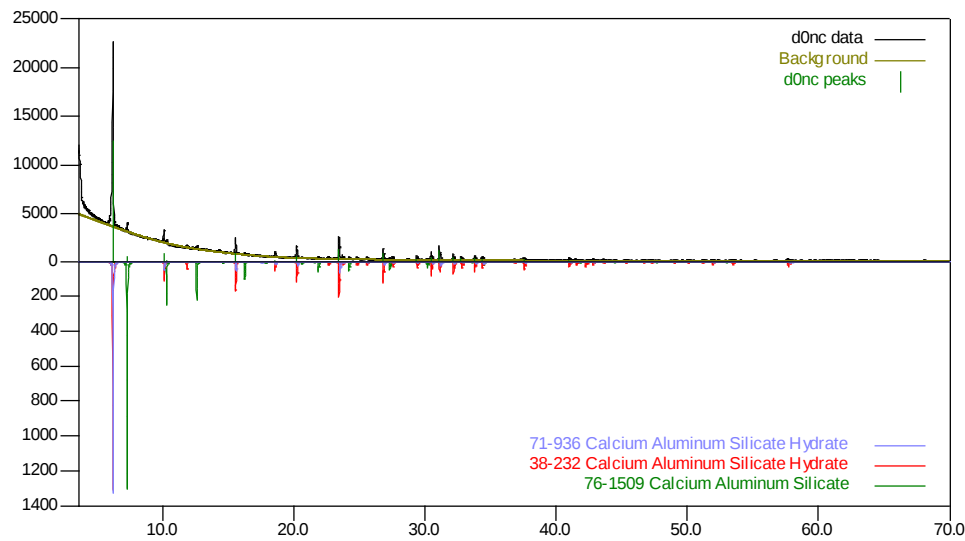


ZIC10

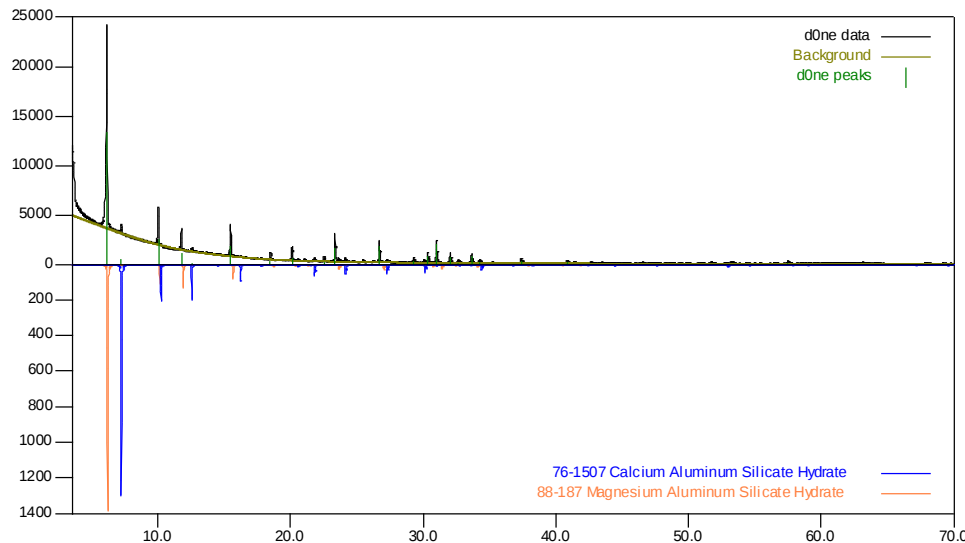


Anexo C. Análisis cualitativo de los perfiles de difracción después del intercambio iónico.

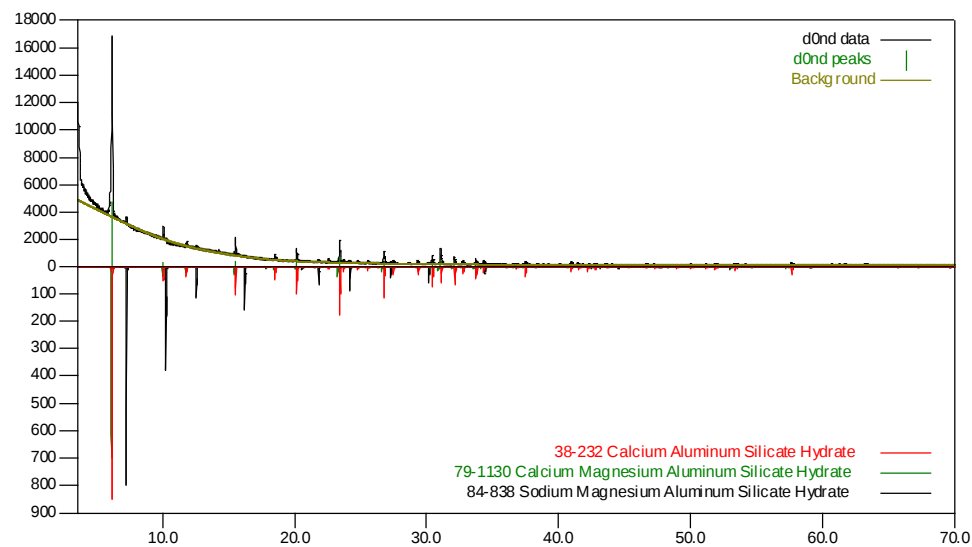
ZCI 7 Ca



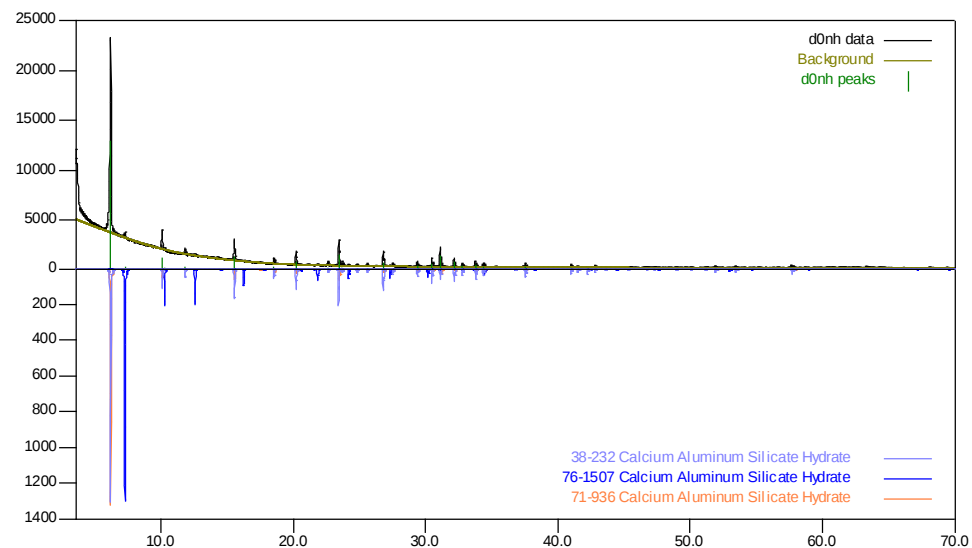
ZCI 7 Mg



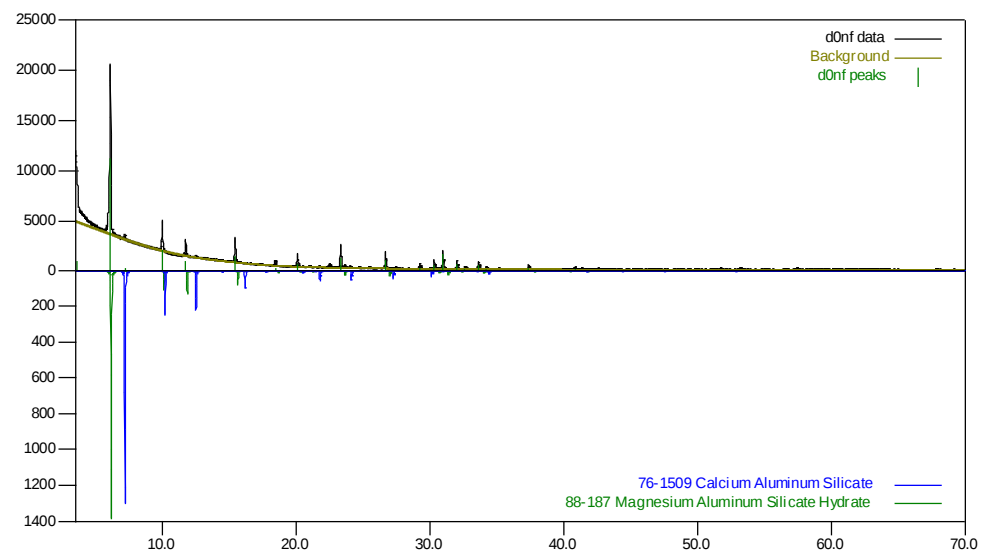
ZCI 7 CaMg



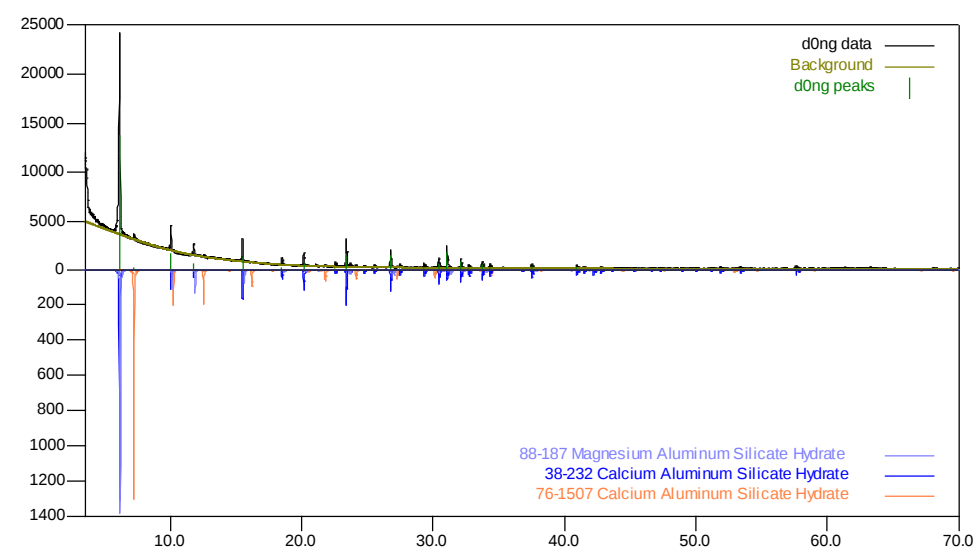
ZCI 8 Ca



ZCI 8 Mg

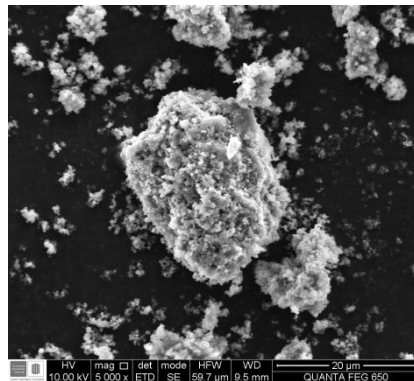


ZCI 8 CaMg

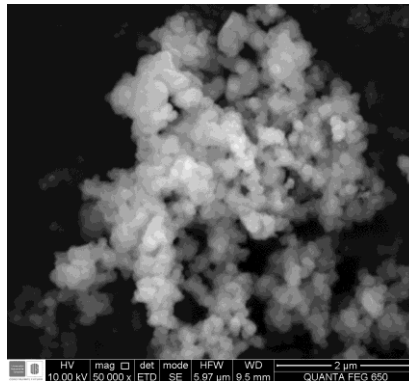


Anexo D. Resultados MEB de las muestras ZCI6, ZCI7 y ZCI8

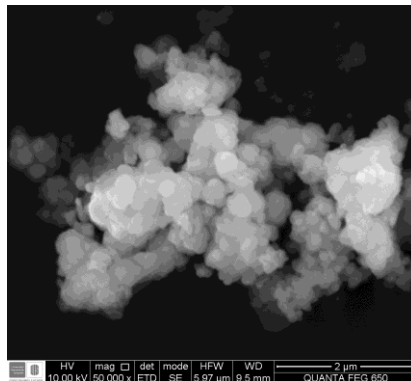
ZCI6



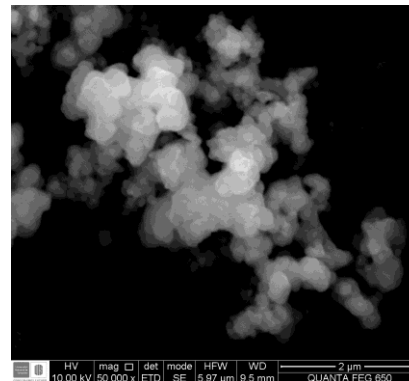
Zeolita ZCI6 01



Zeolita ZCI6 02

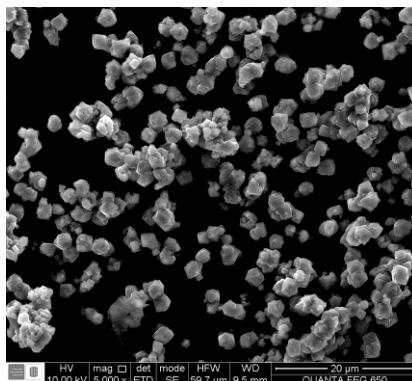


Zeolita ZCI6 03

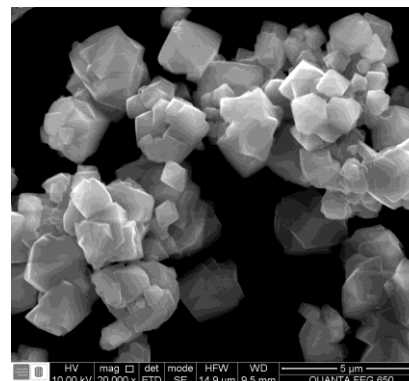


Zeolita ZCI6 04

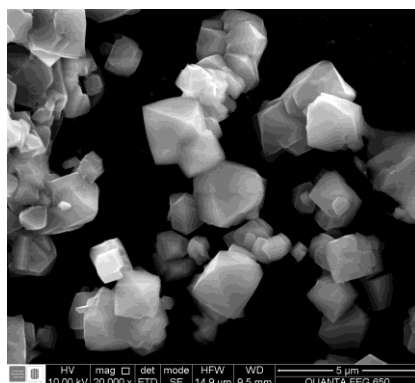
ZCI7



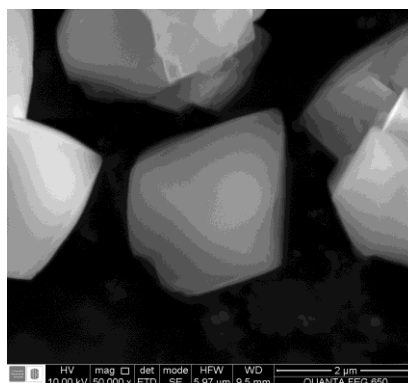
Zeolita ZCI7 01



Zeolita ZCI7 02

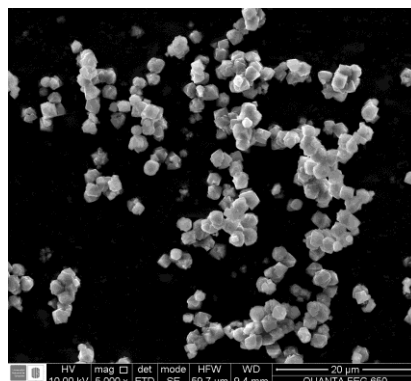


Zeolita ZCI7 03

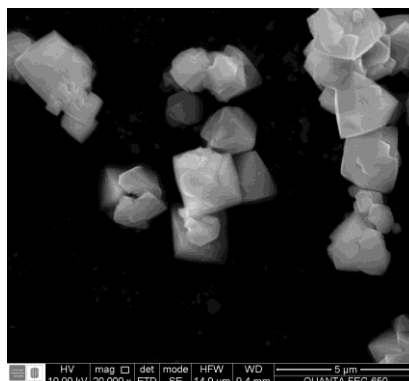


Zeolita ZCI7 04

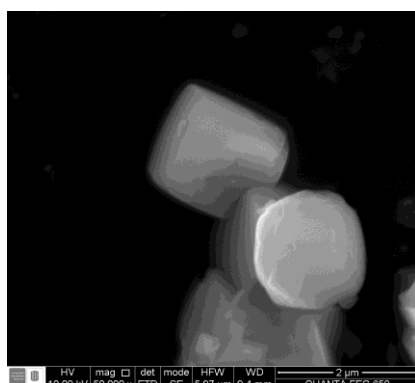
ZCI8



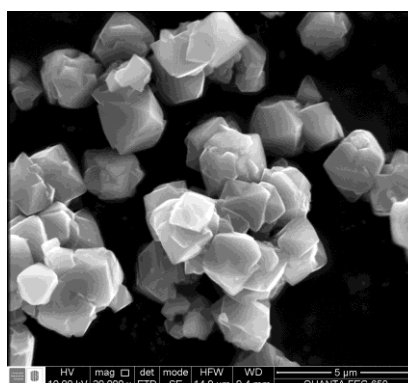
Zeolita ZCI8 01



Zeolita ZCI8 02



Zeolita ZCI8 03



Zeolita ZCI8 04