

**SÍNTESIS DE ZEOLITAS Na-P EMPLEANDO CLINKER NATURAL Y ALUMINIO POST-CONSUMO. EVALUACIÓN EN LA LIBERACIÓN CONTROLADA DE PESTICIDAS Y FUNGICIDAS EN LEGUMBRES**



**ANDRÉS DARÍO TRIANA MERLO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**ESCUELA DE QUÍMICA**

**GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA ESTRUCTURAL (GIQUE)**

**LABORATORIO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X**

**BUCARAMANGA**

**2016**

**SÍNTESIS DE ZEOLITAS Na-P EMPLEANDO CLINKER NATURAL Y ALUMINIO POST-CONSUMO. EVALUACIÓN EN LA LIBERACIÓN CONTROLADA DE PESTICIDAS Y FUNGICIDAS EN LEGUMBRES**

**ANDRÉS DARÍO TRIANA MERLO**

**TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE QUÍMICO**

**DIRECTOR**

**JOSÉ ANTONIO HENAO MARTÍNEZ**

*Químico, Ph. D.*

**CODIRECTORES**

**JOSE HERNANDO QUINTANA MENDOZA**

*Químico, M. Sc.*

**CRISTIAN CAMILO GARNICA RUIZ**

*Químico.*

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**ESCUELA DE QUÍMICA**

**GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA ESTRUCTURAL (GIQUE)**

**LABORATORIO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X**

**BUCARAMANGA**

**2016**

## AGRADECIMIENTOS

Al profesor Henao por su apoyo como director del proyecto. A Jose Quintana y Cristian Garnica por su colaboración y guía durante todo el tiempo. A todos los integrantes del Grupo de Investigación en Química Estructural (GIQUE) porque de una u otra forma me aportaron con ayuda en alguna etapa del proyecto. Al Laboratorio de Rayos X del Parque Tecnológico Guatiguará adscrito a la Vicerrectoría de Investigación y Extensión por la toma de datos y a los integrantes del LSO por ser tan buenos vecinos.

A mi madre (Q.E.P.D.) por ser quien me dio el impulso para seguir adelante con mis estudios y mi sueño. A las familias Triana Hernández y Merlo Parra por darme ánimos constantemente. A Judith porque nuestra confianza y amistad va más allá de la distancia. A Susan por haberme introducido al mundo de la Química.

A Laura Blanco y Cristian Alvarez por hacer más divertido el tiempo con sus peleas. A Damian, Lorena, Alejandra, Juli, Mary, Pinto, Marly, Fabián, Checho, Isidro, Gonzalo, Silvia, Elizabeth, Lina, Karen, Angie, Miriam, Chucho, Jefersson, Angélica, Mao y todos los demás que pueda olvidar por todas las gratas experiencias vividas durante el pregrado.

A Jorge, no alcanzaría en este espacio para escribirle todo lo agradecido que estoy con Ud. A Silvia, la Flaca, el Calvo, Zulay, Oscar y Pardo porque a pesar de los años su apoyo ha sido incondicional.

## TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	16
1. OBJETIVOS.....	18
1.1 OBJETIVO GENERAL.....	18
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
2. MARCO TEÓRICO.....	19
2.1 ZEOLITAS.....	19
2.1.1 Estructura General.....	19
2.1.1.1 Unidades de Construcción Primarias y Secundarias.....	20
2.1.1.2 Estructura Terciaria.....	21
2.1.1.3 Estructura Cuaternaria.....	22
2.1.2 Relación Molar Si/Al.....	22
2.1.3 Capacidad para Intercambiar Cationes.....	23
2.1.4 Canales y Cavidades.....	24
2.1.5 Zeolita Na-P.....	25
2.1.6 Aplicaciones.....	26
2.1.6.1 Agricultura.....	26
2.2 <i>Lactuca sativa</i> .....	26
2.3 METODOS DE SÍNTESIS DE ZEOLITAS.....	28
2.3.1 Fusión Alcalina.....	28
2.3.2 Síntesis Alcalina Hidrotérmica.....	29
2.4 METODOS DE CARACTERIZACIÓN DE ZEOLITAS.....	30
2.5 CLINKER NATURAL.....	31

2.6 PESTICIDAS.....	32
2.6.1 Pesticidas Organofosforados .....	33
2.6.1.1 Estructura y Propiedades Químicas.....	33
2.6.2 Pesticidas Carbámicos.....	34
2.6.2.1 Estructura y Propiedades Químicas.....	34
2.6.2.2 Dithane™ M-45.....	35
3. ANTECEDENTES.....	36
4. HIPÓTESIS.....	39
5. METODOLOGÍA .....	40
5.1 PRIMERA ETAPA.....	41
5.1.1 Clinker Natural .....	41
5.1.1.1 Preparación de la Roca.....	41
5.1.1.2 Caracterización del Clinker .....	41
5.1.1.3 Síntesis del Silicato de Sodio.....	42
5.1.1.4 Fusión Alcalina.....	42
5.1.2 Aluminio .....	43
5.1.2.1 Síntesis de la Solución de Aluminio .....	43
5.2 SEGUNDA ETAPA .....	43
5.2.1 Síntesis de Zeolitas por Co-Precipitación .....	43
5.2.2 Síntesis de Zeolitas por Adición de una Plantilla .....	44
5.2.2.1 Efecto del Tiempo de Reacción .....	44
5.2.2.2 Efecto del Empleo de Diferentes Plantillas .....	44
5.2.2.3 Efecto de la Cantidad de Plantilla Utilizada.....	45
5.2.2.4 Efecto de la Temperatura y la Cantidad de Agua .....	45
5.3 TERCERA ETAPA .....	45
5.3.1 Aplicación del Fungicida .....	47

5.3.2 Cuantificación y Caracterización del Mancozeb.....	47
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	49
6.1 CARACTERIZACIÓN DEL CLINKER NATURAL.....	49
6.1.1 Composición Elemental por FRX .....	49
6.1.2 Análisis Cualitativo por DRX de Muestras Policristalinas.....	50
6.2 SÍNTESIS Y CUANTIFICACIÓN DEL SILICATO DE SODIO .....	52
6.3 SÍNTESIS POR FUSIÓN ALCALINA .....	53
6.3.1 Caracterización por DRX .....	53
6.3.2 Caracterización por FRX.....	54
6.4 SÍNTESIS Y CUANTIFICACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE ALUMINIO.....	56
6.5 SÍNTESIS ALCALINA HIDROTÉRMICA POR CO-PRECIPITACIÓN.....	57
6.5.1 Caracterización por DRX .....	57
6.6 SÍNTESIS ALCALINA HIDROTÉRMICA EMPLEANDO PLANTILLAS .....	59
6.6.1 Efecto del Tiempo de Reacción .....	59
6.6.2 Efecto del Empleo de Diferentes Plantillas .....	62
6.6.3 Efecto de la Cantidad de Plantilla Utilizada.....	64
6.6.4 Efecto de la Temperatura y la Cantidad de Agua .....	66
6.7 EMPLEO DE LA ZEOLITA Na-P EN CULTIVOS DE <i>L. sativa</i> .....	69
6.7.1 Análisis Cualitativo del Crecimiento de las Plantas de <i>L. sativa</i> .....	69
6.7.2 Cuantificación de Fe y Ca .....	76
6.7.3 Caracterización y Cuantificación del Mancozeb en las Plantas y en el Tamo de Arroz .....	78
7. CONCLUSIONES .....	84
8. RECOMENDACIONES .....	85
9. DIVULGACIÓN DE RESULTADOS .....	86
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	87

BIBLIOGRAFÍA.....	93
ANEXOS.....	101

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
<b>Figura 1.</b> Unidades de construcción primaria de las zeolitas .....	20
<b>Figura 2.</b> Unidad de construcción secundaria de las zeolitas .....	20
<b>Figura 3.</b> Diversas estructuras que pueden formarse dependiendo del número de tetraedros que interaccionan entre sí.....	21
<b>Figura 4.</b> Unidad de sodalita .....	21
<b>Figura 5.</b> Diversas estructuras terciarias de zeolitas.....	22
<b>Figura 6.</b> Estructura y distribución de los cationes en una zeolita.....	23
<b>Figura 7.</b> Estructura de la GIS.....	25
<b>Figura 8.</b> Reacciones de formación de las zeolitas .....	29
<b>Figura 9.</b> Estructura general de las principales clases de pesticidas organofosforados.....	34
<b>Figura 10.</b> Estructura básica de los carbamatos .....	34
<b>Figura 11.</b> Principales componentes del fungicida Dithane™ M-45 .....	35
<b>Figura 12.</b> Metodología general planteada en el proyecto .....	40
<b>Figura 13.</b> Montaje experimental del sistema de goteo y distribución de los cultivos.....	46
<b>Figura 14.</b> Análisis cualitativo de <b>ZTP1</b> por DRX .....	51
<b>Figura 15.</b> Curva de calibración de los patrones de Si.....	52
<b>Figura 16.</b> Análisis cualitativo de <b>ZTP2</b> por DRX .....	53
<b>Figura 17.</b> Curva de calibración de los patrones de Al.....	56
<b>Figura 18.</b> Comparación de las fases cristalinas de <b>ZTC1</b> y <b>ZTC2</b> .....	58
<b>Figura 19.</b> Comparación de las fases cristalinas de <b>ZTC3</b> , <b>ZTC4</b> y <b>ZTC5</b> .....	60

<b>Figura 20.</b> Comparación de las fases cristalinas de <b>ZTC4</b> (EDTA + NaF), <b>ZTC6</b> (EDTA), <b>ZTC7</b> (NaF) y <b>ZTC8</b> (sin plantilla) .....	<b>62</b>
<b>Figura 21.</b> Comparación de las fases cristalinas de <b>ZTC6</b> (0,1 g), <b>ZTC9</b> (0,07 g), <b>ZTC10</b> (0,05 g) y <b>ZTC11</b> (0,02 g) .....	<b>65</b>
<b>Figura 22.</b> Comparación de las fases cristalinas de <b>ZTC10</b> (200 °C, 20 mL), <b>ZTC12</b> (100 °C, 10 mL), <b>ZTC13</b> (100 °C, 20 mL) y <b>ZTC14</b> (100 °C, 40 mL).....	<b>67</b>
<b>Figura 23.</b> Avance del cultivo <b>T53</b> durante los dos meses .....	<b>71</b>
<b>Figura 24.</b> Avance del cultivo <b>T33</b> durante los dos meses .....	<b>72</b>
<b>Figura 25.</b> Avance del cultivo <b>T50</b> durante los dos meses .....	<b>73</b>
<b>Figura 26.</b> Avance del cultivo <b>T30</b> durante los dos meses .....	<b>74</b>
<b>Figura 27.</b> Avance del cultivo <b>T00</b> durante los dos meses .....	<b>75</b>
<b>Figura 28.</b> Curvas de calibración para <b>a:</b> los patrones de Fe y <b>b:</b> los patrones de Ca. ....	<b>76</b>
<b>Figura 29.</b> Curva de calibración de los patrones del Dithane™ M-45.....	<b>79</b>
<b>Figura 30.</b> Espectros IR de <b>a:</b> Dithane™ M-45 en solución, <b>b:</b> Extracto hojas <b>T33</b> y <b>c:</b> Extracto tallos + raíces <b>T33</b> .....	<b>81</b>

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
<b>Tabla 1.</b> Composición Elemental del Clinker Natural.....	<b>50</b>
<b>Tabla 2.</b> Composición elemental de <b>ZTP2</b> .....	<b>55</b>
<b>Tabla 3.</b> Información de las fases identificadas en la síntesis con distintos tiempos de maduración.....	<b>61</b>
<b>Tabla 4.</b> Información de las fases identificadas en la síntesis con distintas plantillas.....	<b>63</b>
<b>Tabla 5.</b> Información de las fases identificadas en la síntesis con diferente cantidad de plantilla .....	<b>65</b>
<b>Tabla 6.</b> Información de las fases identificadas en la síntesis a diferente temperatura y cantidad de agua .....	<b>67</b>
<b>Tabla 7.</b> Resultados del análisis cuantitativo de <b>ZTC12</b> .....	<b>68</b>
<b>Tabla 8.</b> Contenido de Fe y Ca en las plantas de <i>L. sativa</i> .....	<b>77</b>
<b>Tabla 9.</b> Contenido de Dithane™ M-45 en la planta y en el tamo de arroz.....	<b>79</b>
<b>Tabla 10.</b> Señales importantes en los espectros IR .....	<b>82</b>
<b>Tabla 11.</b> Concentración de los elementos más representativos del Dithane™ M-45 en el tamo de arroz .....	<b>83</b>

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
<b>Anexo A.</b> Ficha de seguridad del Dithane™ M-45.....	<b>101</b>
<b>Anexo B.</b> Espectro IR de los extractos de las plantas de <i>L. sativa</i> .....	<b>107</b>
<b>Anexo C.</b> Certificado de participación en el Quimicuba'2015.....	<b>110</b>

## RESUMEN

**TÍTULO:** Síntesis de zeolitas Na-P empleando clinker natural y aluminio post-consumo, evaluación en la liberación controlada de pesticidas y fungicidas en legumbres\*.

**AUTOR:** TRIANA MERLO, Andrés Darío\*\*.

**PALABRAS CLAVE:** Zeolitas, zeolita Na-P, pesticidas, clinker natural, *Lactuca sativa*.

**DESCRIPCIÓN:** El clinker natural es una roca sedimentaria alterada térmicamente mediante la combustión espontánea de los mantos de carbón del subsuelo, este proceso oxidativo se debe a la exposición del carbón a diferentes condiciones atmosféricas como lo son la erosión, la minería a cielo abierto y/o al contacto con el oxígeno de las profundidades del suelo. Debido a su alto contenido de Si, es posible pensar en esta roca como un buen precursor para la síntesis de zeolitas por lo que se tomó una muestra de clinker natural proveniente del complejo minero “El Cerrejón” en La Guajira, Colombia y fue tratada en un proceso de fusión alcalina con NaOH 3 M hasta amorfizarla.

Partiendo del material vítreo generado se aplicó métodos hidrotermales para sintetizar la zeolita Na-P que se encontró en un 37,8% dentro del sólido como la fase más abundante y con la cual se estudió su influencia en cultivos experimentales de *Lactuca sativa* de la clase *longifolia* y la eliminación del fungicida Dithane™ M-45 en esta clase de legumbres. La combinación del 5% del clinker zeolitizado y 3% de gallinaza con respecto al tamo de arroz fue la más efectiva ya que logró remover aproximadamente la mitad del fungicida presente en las plantas y también las nutrió de una mayor cantidad de minerales.

El clinker natural, el crudo de reacción y el clinker zeolitizado fueron caracterizados empleando las técnicas de Difracción de Rayos-X de muestras policristalinas (DRX), Fluorescencia de Rayos-X (FRX) y espectroscopia de Absorción Atómica (AA). El contenido de algunos minerales en *L. sativa* fue determinado por AA y el Dithane™ M-45 fue caracterizado y cuantificado por espectroscopia de Infrarrojo (IR), FRX y UV-Vis, respectivamente.

---

\* Proyecto de grado.

\*\* Facultad de ciencias. Escuela de Química. Director: José Antonio Henao Martínez. Codirector(es): Jose Hernando Quintana Mendoza, Cristian Camilo Garnica Ruiz.

## ABSTRACT

**TITLE:** Synthesis of Na-P type zeolite using natural clinker and post consume aluminum, study of the controlled liberation of pesticides and fungicides in vegetables\*.

**AUTHOR:** TRIANA MERLO, Andrés Darío\*\*.

**KEYWORDS:** Zeolites, Na-P type zeolite, pesticides, natural clinker, *Lactuca sativa*.

**DESCRIPTION:** Natural clinker is a sedimentary rock thermally altered during the spontaneous combustion of the coal beds from the subsoil, this oxidative process is due to the coal exposition to different atmospheric conditions such as erosion, open pit mining, or contact with oxygen in the depths of the soil. Thanks to its high concentration of Si, it is possible to use this rock as a precursor for zeolites synthesis so we use a sample of natural clinker from the mining complex “El Cerrejón”, La Guajira, Colombia, which was treated in an alkaline fusion process with 3 M NaOH until its amorphization.

Starting with the generated vitreous material, hydrothermal synthesis was employed to synthesize the structure of the Na-P type zeolite which was found at a concentration of 37.8% within the solid and was chosen to study its effect on *Lactuca sativa* crops and the elimination of a fungicide such as Dithane™ M-45 in this kind of vegetables. The combination of a 5% zeolitized clinker and 3% chicken manure mixture regarding the rice husk was the most effective because it was able to remove approximately half the concentration of the fungicide found in the plants and nurture them with a higher quantity of minerals.

Natural clinker, vitreous material, and the zeolyzed clinker were analyzed by X-Ray powder Diffraction (XRD), X-Ray Fluorescence (XRF) and Atomic Absorption spectroscopy (AA). The content of some minerals in *L. sativa* plants was determined by AA and the Dithane™ M-45 was characterized and quantified by Infrared spectroscopy (IR), XRF and Ultraviolet-Visible spectroscopy (UV-Visible), respectively.

---

\* Bachelor thesis.

\*\* Faculty of sciences. Department of Chemistry. Director: José Antonio Henao Martínez. Co-director(s): Jose Hernando Quintana Mendoza, Cristian Camilo Garnica Ruiz.

## INTRODUCCIÓN

No hay duda de que el empleo de plaguicidas causó un impacto favorable hacia el crecimiento de la agricultura gracias a su alta efectividad para combatir diversos tipos de plagas. Sin embargo, estos beneficios traen consigo una enorme cantidad de complicaciones y efectos nocivos que son altamente preocupantes si no se consigue una forma de evitar su empleo indiscriminado sobre los cultivos.

Se ha demostrado que a corto plazo los plaguicidas causan la contaminación tanto del ambiente abiótico (suelo, aire y agua) como del ambiente biótico matando organismos que no se querían eliminar, es así como estos compuestos pueden fácilmente afectar el equilibrio fisiológico de todos los organismos que entren en contacto con ellos, incluyendo los seres humanos. Si los plaguicidas son persistentes, éstos pueden agregar nuevos contaminantes al ambiente los cuales requieren de varios años para ser degradados. Estos contaminantes se adhieren en cierto modo a los alimentos cultivados, finalmente terminan siendo consumidos por las personas, que a pesar de realizar procesos de lavado y pelado a las verduras, frutas y legumbres no se les logra eliminar totalmente porque muchos de ellos son de acción sistémica, es decir, se encuentran en el interior de los alimentos<sup>1</sup>.

Una vez consumidos en cantidades no recomendadas, los seres humanos pueden verse afectados en la fertilidad, en algunos procesos enzimáticos y metabólicos, la disminución del nivel de actividad física, y en cantidades más nocivas pueden llegar a sufrir mutaciones y/o desarrollar algún tipo de cáncer<sup>2</sup>. Todas estas enfermedades son resultado de las intoxicaciones agudas por plaguicidas las cuales son una de las principales causas de muerte por

intoxicaciones en el mundo y cuya incidencia aumenta con el paso del tiempo ya que año tras año se comercializan nuevos productos para el control de plagas<sup>3</sup>.

La creciente tendencia al uso de pesticidas impacta negativamente a las estadísticas mostradas por la Organización Mundial de la Salud (OMS) ya que entre 1998 y 2002 se presentaron 252 y 342 casos de intoxicaciones por mil habitantes, respectivamente. En este último año entre Europa, el sureste asiático y la región del Pacífico presentaban más del 75% de los casos de intoxicaciones en el mundo. En la región de Centroamérica las tasas de intoxicación pasaron de un 6,3 a un 19,5% por cada cien mil habitantes en el periodo de 1992-2000<sup>4</sup>.

Con base en esta problemática que se ha planteado el presente trabajo para la aplicación de materiales aluminosilicatos como las zeolitas en la eliminación de estos contaminantes. Gracias a la diversa variedad de cavidades que estos materiales pueden presentar y a su capacidad de intercambiar los cationes presentes en su estructura por otros cationes o moléculas, es posible emplearlas en diversos campos de la industria; desde catalizadores, tamices moleculares y detergentes, hasta su amplio uso en la agricultura que es el área de interés de este proyecto.

Siguiendo el principio de los cationes intercambiables en las zeolitas, es posible pensar en su aplicación para la remoción de los contaminantes presentes en las legumbres que se producen debido a los pesticidas utilizados para combatir plagas de insectos o de plantas indeseadas sobre los cultivos de estas legumbres. Así, conociendo que las sustancias denominadas como pesticidas son principalmente compuestos orgánicos, se requiere sintetizar una zeolita capaz de adsorber estos compuestos; es allí donde una de las características primordiales que debe tener es la de poseer un carácter no polar alto que permita darle una alta afinidad por estos compuestos.

## **1. OBJETIVOS**

Para la elaboración del presente proyecto se plantearon los siguientes objetivos.

### **1.1 OBJETIVO GENERAL**

- Aplicar zeolitas sintéticas obtenidas a partir del clinker natural y aluminio post-consumo en la liberación controlada de nutrientes y pesticidas en legumbres.

### **1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

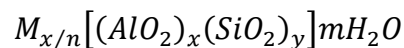
- Sintetizar zeolitas a partir de clinker natural y aluminio post-consumo.
- Caracterizar estructuralmente las zeolitas sintetizadas por Difracción de Rayos X de muestras policristalinas y técnicas espectroscópicas.
- Estudiar su capacidad de fijar y liberar controladamente una mezcla de pesticidas utilizados comúnmente en legumbres.

## 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1 ZEOLITAS

Las Zeolitas fueron descritas inicialmente como un grupo mineral por el mineralogista sueco Axel Cronstedt en 1756. Son una clase de aluminosilicatos cristalinos basados en una estructura aniónica rígida con poros o canales, bien definidos que las atraviesan y se intersectan en cavidades o jaulas. Estas cavidades contienen cationes metálicos intercambiables, tales como el Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, entre otros, y pueden contener moléculas “huésped” removibles y reemplazables como es el caso del agua en las zeolitas naturales. Las zeolitas reciben su nombre debido a su propiedad de perder agua cuando son calentadas; Cronstedt observó que al calentarlas ellas burbujearan y emitían un sonido como si estuvieran ebulviendo, fue así como decidió llamarlas zeolitas, de las palabras griegas *zeo*, hervir, y *lithos*, piedra (piedra que hierve). Al poseer cavidades que van desde los 200 a los 2000 pm, las zeolitas están clasificadas como sustancias microporosas<sup>5</sup>.

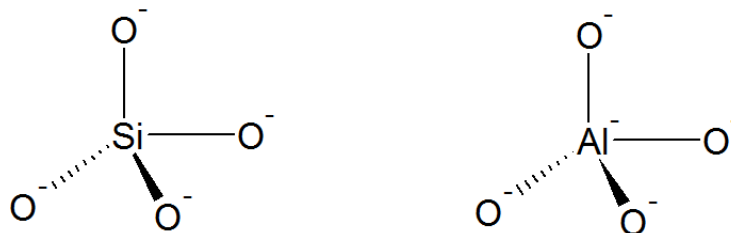
**2.1.1 Estructura General.** En general las zeolitas poseen la siguiente fórmula:



Donde los cationes M de valencia n neutralizan las cargas negativas de la estructura y los valores m, X e Y son números enteros que están relacionados directamente con la celda unidad del material zeolítico.

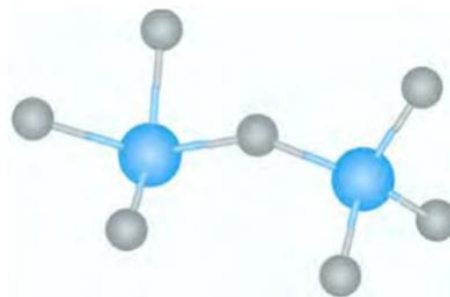
**2.1.1.1 Unidades de Construcción Primarias y Secundarias.** Las estructuras de unidades primarias de las zeolitas son los tetraedros de  $[SiO_4]^{4-}$  y  $[AlO_4]^{5-}$  (**Figura 1**) que se unen entre sí al compartir uno de los oxígenos de sus vértices con otro de estos tetraedros (**Figura 2**). Estas uniones se forman luego de realizar una reacción de condensación entre los dos tetraedros.

**Figura 1.** Unidades de construcción primaria de las zeolitas.



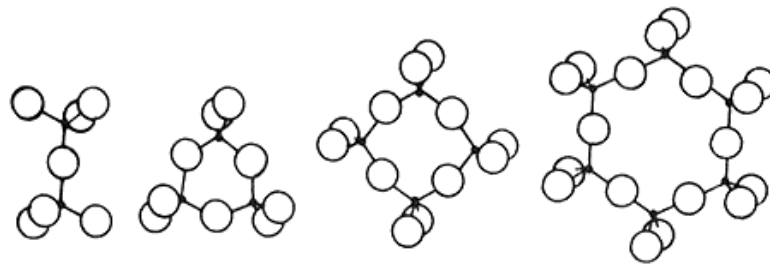
Este tipo de estructura base de las zeolitas es muy parecido a la estructura tridimensional del cuarzo,  $SiO_2$ , debido a la neutralidad que confiere el Si(IV) presente, el cual por lo general predomina en la estructura; la única diferencia entre el cuarzo y las zeolitas es el carácter aniónico que presentan estas últimas debido a la presencia del Al(III). Es por este motivo que debe existir una carga positiva que permita darle una neutralidad eléctrica a las zeolitas, la cual es provista por cationes intercambiables que son mantenidos electrostáticamente dentro de la zeolita.

**Figura 2.** Unidad de construcción secundaria de las zeolitas<sup>6</sup>.



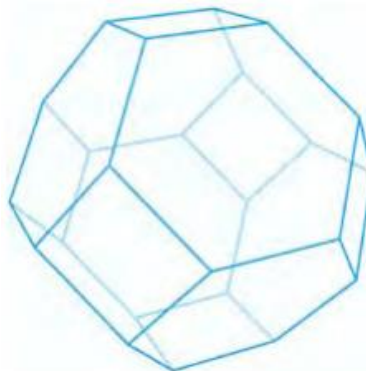
Los tetraedros tienen la posibilidad de unirse entre sí al compartir dos, tres o incluso sus cuatro oxígenos, dando así una amplia variedad de estructuras diferentes (**Figura 3**) que por lo general tienen forma de figuras geométricas conocidas como anillos R, por ejemplo los anillos hexagonales o 6R.

**Figura 3.** Diversas estructuras que pueden formarse dependiendo del número de tetraedros que interaccionan entre sí<sup>7</sup>.



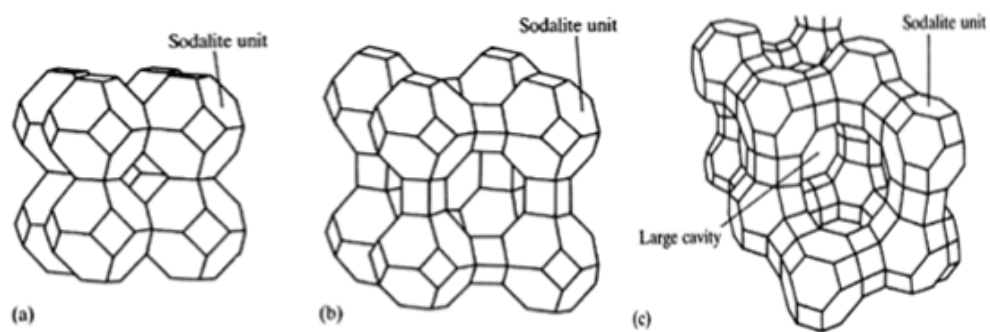
**2.1.1.2 Estructura Terciaria.** Muchas zeolitas poseen una estructura secundaria que consiste en tetraedros de sílice o alúmina unidos entre sí; en esta estructura se encuentran anillos de 4 y 6 miembros unidos para formar la unidad terciaria más básica conocida como la unidad de sodalita (**Figura 4**) la cual tiene la forma de un octaedro truncado compuesto de un anillo de 4 tetraedros que es compartido directamente por dos unidades de sodalita en un arreglo primitivo.

**Figura 4.** Unidad de sodalita<sup>6</sup>.



**2.1.1.3 Estructura Cuaternaria.** Finalmente, al unirse todas estas unidades de diversas formas geométricas en un solo conjunto producen la estructura cuaternaria de todas las zeolitas de la cual dependerán las distintas características, propiedades y usos. Por ejemplo, la zeolita Linde Tipo A (LTA) que se obtiene sintéticamente, posee unidades de sodalita que se unen en un arreglo primitivo. En la estructura de la faujasita, una zeolita natural, las unidades de sodalita están unidas por enlaces de oxígeno entre cuatro de los ocho anillos de seis miembros en el arreglo tetraédrico.

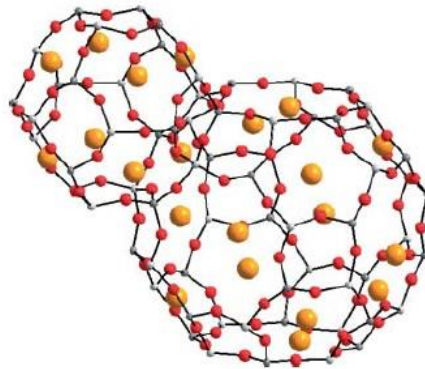
**Figura 5.** Diversas estructuras terciarias de zeolitas. **(a)** sodalita, **(b)** zeolita LTA y **(c)** faujasita<sup>6</sup>.



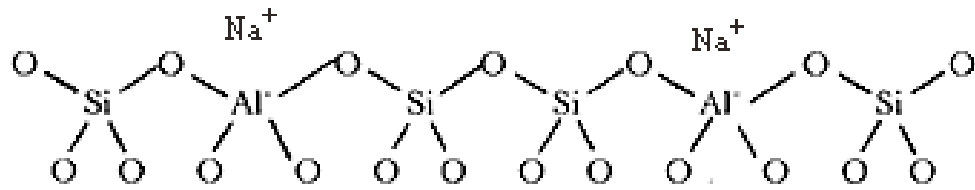
**2.1.2 Relación Molar Si/Al.** Esta relación juega un papel importante en la síntesis de zeolitas, ya que es una de las variables que se utilizan para determinar la aplicación que se le va a dar a la zeolita. Así, la zeolita LTA posee una relación molar Si/Al de 1 que la convierte en la más utilizada como detergente para suavizar el agua. La mayoría de las nuevas zeolitas sintéticas que son destinadas como catalizadores contienen altas concentraciones de Si, como es el caso de la ZSM-5 con una relación Si/Al que puede ir de 20 hasta infinito cuando no posee Al en su estructura y es llamada en este caso como silicalita, SiO<sub>2</sub>.

**2.1.3 Capacidad para Intercambiar Cationes.** La estructura de las zeolitas de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{AlO}_2$  es rígida, pero los cationes presentes no forman una parte integral en la estructura y es por esto que se les denomina cationes intercambiables debido a su capacidad de moverse y de ser rápidamente reemplazados por otros cationes.

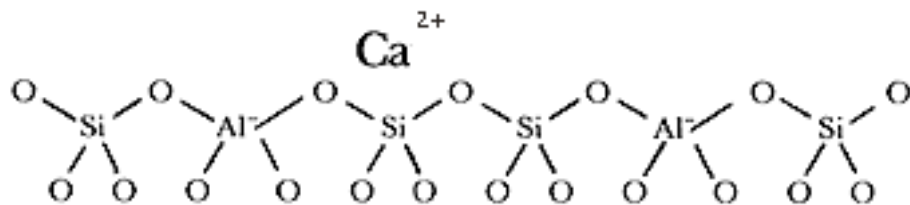
**Figura 6.** Estructura y distribución de los cationes en una zeolita. Los cationes se representan en color amarillo y los átomos de O en rojo<sup>7</sup>.



La presencia y posición de estos cationes es importante ya que afectan la porosidad de los canales en la estructura debido a la cantidad de cationes presentes, cambiando significativamente el número de moléculas que pueden ser adsorbidas. Por ejemplo, para modificar una zeolita que permita a las moléculas orgánicas entrar a su estructura o ser adsorbidas, se necesita de un catión divalente como el  $\text{Ca}^{2+}$  que puede ingresar e intercambiarse con iones univalentes como el  $\text{Na}^+$  o el  $\text{K}^+$  así, lo que inicialmente es una zeolita con la siguiente estructura:



Al sustituirse por el Ca<sup>2+</sup> se transforma en:



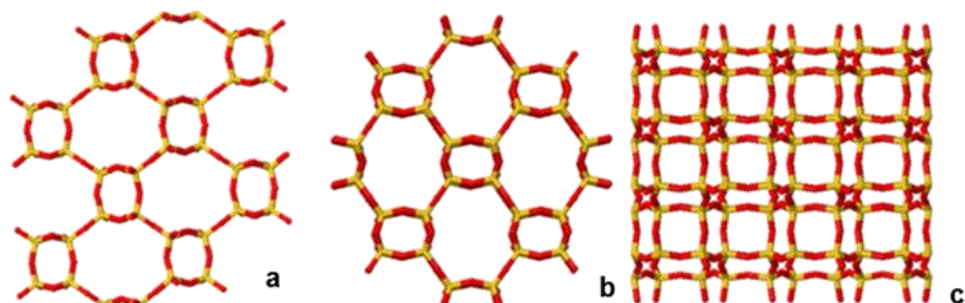
**2.1.4 Canales y Cavidades.** La capacidad estructural que poseen las zeolitas para formar cavidades unidas formando sistemas de canales a lo largo de su estructura, es actualmente utilizada dentro de muchas aplicaciones, pues estas cavidades son de dimensiones moleculares y pueden adsorber especies lo suficientemente pequeñas para tener acceso a ellas. Un factor que controla si las moléculas pueden ser adsorbidas en estas cavidades es el tamaño de la ventana dentro del canal; es por ello la importancia del número de tetraedros que forman estas ventanas (**Figura 3**).

Las zeolitas pueden clasificarse en tres según el diámetro de sus ventanas: las de poro pequeño, con ventanas que van desde los 260 pm (sodalita) hasta los 500 pm (zeolita LTA de Ca), de poro mediano con un rango entre 500 y 700 nm (ZSM-5) y de poro grande las cuales van desde 700 hasta 1300 pm (faujasita y la VPI-5)<sup>8</sup>.

**2.1.5 Zeolita Na-P.** El grupo de las zeolitas P son de amplia ocurrencia debido a que tienen una composición variable con relaciones molares Si/Al desde 1 hasta incluso ser mayores de 5, lo cual les permite poseer diferentes formas de simetría como lo son las cúbicas, tetragonales y ortorrómbicas. Este tipo de zeolitas fue inicialmente estudiado en las décadas del 40 y 50 donde se encuentra el trabajo hecho por Breck y colaboradores en 1956<sup>9</sup> como el más importante de la época, pero con el nombre de zeolitas B, en donde analizaron sus condiciones de síntesis, variación en la composición y su aplicación en el intercambio catiónico y propiedades adsorbentes.

Debido a su estructura ya estudiada, se encontró que las zeolitas del grupo P son muy parecidas a la zeolita natural gismondita (GIS) la cual fue estudiada por Fischer y Schramm en 1971<sup>10</sup>. Dentro de sus propiedades más importantes se encuentran que posee un grupo espacial  $I4_1/amd$ , sus unidades de construcción secundarias están compuestas por anillos de 4 y 8 miembros o tetraedros, su celda unidad corresponde a un sistema monoclinico  $P112_1/a$  (#14) y su fórmula química es  $Ca_4[Al_8Si_8O_{32}].16H_2O$ <sup>11</sup>.

**Figura 7.** Estructura de la GIS. **a:** vista en el eje a; **b:** vista en el eje b; **c:** vista en el eje c. Los átomos de Si se presentan en color amarillo mientras que los de O están en rojo<sup>11</sup>.



Dentro de algunas de estas zeolitas sintéticas del grupo P las más reconocidas son la Na-P1, detallada por Baerlocher y Meier<sup>12</sup>, y la Na-P2 que fue analizada cristalográficamente por Hansen y colaboradores<sup>13</sup>.

**2.1.6 Aplicaciones.** Gracias a la versatilidad que poseen las zeolitas con el tiempo se les ha empleado en distintos tipos de industrias como lo son principalmente en detergentes, petróleo, separación de gases, intercambios iónicos, construcción, medicina, calefacción y refrigeración, catálisis y la que compete el presente proyecto, agricultura.

**2.1.6.1 Agricultura.** El alto potencial que presentan los materiales zeolíticos en la industria agrícola se debe especialmente a su capacidad de liberar y/o retener controladamente minerales y compuestos que llegan a ser mejor aprovechados por los animales y las plantas o que simplemente necesitan ser eliminados antes de llegar al consumo humano. Es así como sus usos van desde la alimentación de aves<sup>14</sup>, la fertilización de plantas<sup>15</sup>, hasta la eliminación de pesticidas.

Este proyecto está enfocado en la aplicación sobre plantas como las legumbres, más específicamente en el caso de la *L. sativa*, la cual es uno de los alimentos con la mayor cantidad de residuos de pesticidas presentes incluso en el momento de venta al público<sup>16</sup>.

## **2.2 *Lactuca sativa***

También conocida por su nombre cotidiano como lechuga, es una planta anual que pertenece al grupo de los vegetales, hortalizas y/o legumbres compuestas de hojas. Su alto contenido de vitamina K, vitamina A, hierro y ácido fólico<sup>17</sup> la

hacen un alimento preferido dentro de las ensaladas, sopas, sándwiches, entre otros.

*L. sativa* es una planta que puede llegar a resistir temperaturas de hasta -35 °C, como es el caso de la tipo Batavia (*L. sativa* L.), por lo que suele plantarse en lugares con alturas mayores a los 1000 msnm, con una temperatura ideal de cultivo que va desde los 7 hasta los 24 °C y una humedad relativa del 60-80%. La mayoría de las plantas crece mejor en un suelo arcilloso, el cual se caracteriza por tener una combinación en proporciones casi iguales de tres tipos de suelo diferentes: arena, limoso y arcilla; lo que le permite reunir sus características de tener un buen sistema de drenaje y de retener muy bien los minerales para el aprovechamiento de la planta<sup>18</sup>.

Esta legumbre es una de las más fáciles de cultivar pues tiene un tiempo de maduración de 45 a 55 días desde que se planta la semilla hasta obtener sus hojas listas para consumir, tiempo en el cual sólo requiere una exposición al sol diaria de 6 h, la cantidad suficiente de agua para evitar que sus hojas se marchiten y los nutrientes necesarios para que crezca eficazmente. Sin embargo, así como su proceso de cultivo es bastante sencillo, es una planta con la que debe tenerse mucho cuidado durante todo el proceso ya que sus hojas pueden florecer o volverse amargas al verse expuestas a temperaturas mayores a los 30 °C; también son muchos los animales que se alimentan de ella como los pájaros, roedores como las ardillas y los ratones, conejos, caracoles, babosas, insectos como los áfidos, entre otros; finalmente puede llegar a sufrir de varias enfermedades provocadas por hongos como el mildiu, la alternaría y la podredumbre gris (*Botrytis cinerea*) que es la más presente en estos cultivos<sup>19</sup>.

Ante la existencia de todas estas pestes junto con la probabilidad de la muerte del cultivo y los años que se deben dedicar a recuperar el suelo debido a estas

enfermedades, es de esperarse que a nivel industrial se empleen diversas variedades de pesticidas (insecticidas y fungicidas principalmente) para controlar tales plagas buscando que el alimento llegue en perfectas condiciones al consumidor final, es el uso indiscriminado de dosis altamente tóxicas y de mezclas de varios de estos pesticidas que incumplen con las leyes establecidas de residuos de pesticidas, lo que hace que se empiecen a implementar métodos amigables con el medio ambiente que ayuden a eliminar la mayor cantidad de estos residuos y en el cual las zeolitas han sido una de las respuestas.

## **2.3 METODOS DE SÍNTESIS DE ZEOLITAS**

Dentro de los métodos más populares encontrados en la literatura se encuentra la fusión alcalina y la síntesis hidrotérmica, ambos empleados durante el proceso de síntesis de este trabajo.

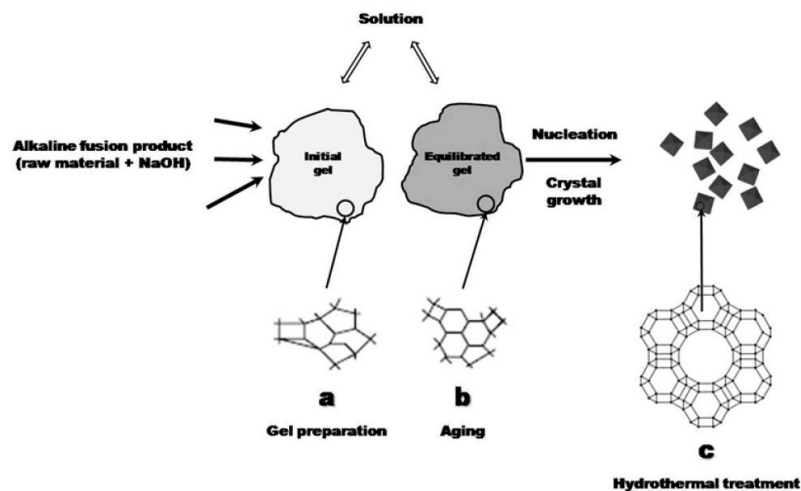
**2.3.1 Fusión Alcalina.** Es un método utilizado como etapa previa a la síntesis de zeolitas que se emplea para transformar principalmente el Si y el Al presentes en el material precursor en compuestos que les permitan construir posteriormente la estructura zeolítica. En este paso ocurre una reacción de estado sólido entre un activador alcalino (NaOH) y las fases cristalinas del material, en este caso el clinker. Como resultado, la mayoría de las partículas del clinker natural son transformadas a silicato de sodio y a sales de aluminio a una temperatura de fusión que por lo general es de 600 °C<sup>20</sup>.

Las nuevas fases formadas luego de este proceso funcionan como gel de reacción para la zeolitización del material. Éstas tienen la característica de disolverse en agua y reaccionar entre sí más rápido que las fases originales como el cuarzo o la microclina. La idea además de obtener el gel de reacción,

es la de eliminar la mayor cantidad posible de estas fases originales ya que se han encontrado muchas veces como fases sobrevivientes incluso después de terminada la zeolitización, y que actúan como interferencias dentro del proceso pudiendo causar problemas al momento de que la zeolita formada sea utilizada para un fin en específico del cual se necesite una alta pureza del material como lo puede ser en el alimento de animales generando resultados no esperados.

**2.3.2 Síntesis Alcalina Hidrotérmica.** Durante la síntesis de zeolitas tres procesos deben ocurrir para dar lugar a la formación de los cristales, estos son: un periodo de inducción, la nucleación, y el crecimiento de los cristales<sup>21</sup> (ver **Figura 8**). El periodo de inducción es el tiempo que transcurre desde que inicia la reacción hasta el momento en que se detecta la formación de material cristalino por Difracción de Rayos X. La nucleación es una fase de transición en la cual un volumen crítico del gel semiordenado es transformado a una estructura lo suficientemente ordenada para formar un centro de crecimiento desde el cual la estructura cristalina se puede propagar, también llamados como cristalitas. El crecimiento de los cristales ocurre durante la reacción hidrotérmica; aquí, una fase estable ha conseguido llegar a las condiciones de equilibrio requeridas para promover el crecimiento de los cristales de la estructura zeolítica.

**Figura 8.** Reacciones de formación de las zeolitas<sup>21</sup>.



Se ha demostrado que la velocidad de crecimiento de la zeolita depende de la temperatura de reacción, aunque también se ha encontrado con los años que dicha velocidad también se encuentra influenciada por variables como la composición molar del gel de reacción<sup>22</sup>.

## **2.4 METODOS DE CARACTERIZACIÓN DE ZEOLITAS**

Existen tres técnicas espectroscópicas principales que se emplearan dentro del proyecto para caracterizar la zeolita sintetizada, las cuales han servido de bastante ayuda en el pasado para dilucidar la estructura cristalina de estos materiales en diversas investigaciones. Estas técnicas son: Difracción de Rayos-X de Muestras Policristalinas (DRX), Fluorescencia de Rayos X (FRX) y Absorción Atómica (AA)<sup>23</sup>.

En la DRX, la oscilación del campo eléctrico de una onda de luz interactúa con los electrones del sólido causando que ocurra una dispersión coherente de la luz. Las ondas dispersadas se esparcen en el espacio hasta que se interfieren unas con otras generando interferencias constructivas y destructivas. Como el material a analizar posee una estructura cristalina ordenada, la luz incidente es dispersada produciendo que la interferencia constructiva se dé a ángulos específicos dando lugar a un proceso conocido como difracción.

Los ángulos de difracción generados al analizar un cristal dependerán únicamente de las interacciones entre los átomos de dicho cristal. Como la radiación incidente sobre las muestras posee una energía característica de los Rayos X, se pueden medir los ángulos de difracción los cuales permiten traducir esta información en un perfil de difracción característico que es el resultado de la posición y naturaleza de cada átomo constituyente de la red cristalina.

La FRX es una técnica capaz de cuantificar la presencia de elementos entre el Na y el U en una muestra mediante un proceso de dos pasos en el cual, primero se irradia la muestra con Rayos X y después se mide la radiación emitida por la muestra. La absorción de esta radiación produce iones excitados electrónicamente que posteriormente volverán a su estado fundamental mediante una serie de transiciones electrónicas caracterizadas por la emisión, o fluorescencia, de Rayos X de longitudes de onda que son características y diferenciables para cada uno de los elementos que esta técnica puede detectar.

La técnica de AA es muy útil para el análisis cuantitativo de elementos metálicos o metaloides. Se caracteriza por la detección de la absorbancia de radiación específica que tiene una muestra que ha sufrido previamente de un proceso atomización producido por una nebulización, volatilización y disociación de las moléculas. La radiación es producida a través de lámparas de cátodo hueco que contienen al elemento que se quiere cuantificar en su estado gaseoso y que es activado eléctricamente. Esta técnica puede emplearse como complemento a la FRX ya que ambas permiten la cuantificación de los elementos de la muestra, dando un resultado más confiable sobre la caracterización de la muestra.

## **2.5 CLINKER NATURAL**

El clinker es una extraña variedad de roca calentada, horneada y derretida que se forma al quemar grietas o los mantos de carbón del subsuelo<sup>24</sup>. El clinker se puede obtener ya sea por actividades humanas como la producción del cemento Portland (es un subproducto obtenido en el calentamiento de este cemento) y naturalmente con la caída de rayos, incendios forestales, y la combustión espontánea; en este último caso, el calor es generado cuando el carbón reacciona químicamente con el oxígeno y la humedad mediante una reacción de

oxidación<sup>25</sup>. Estas reacciones pueden ocurrir en la superficie con el oxígeno atmosférico y las precipitaciones.

Una vez encendido, el carbón se reduce a cenizas, y su volumen puede decrecer a más del 90%. Las rocas que se encuentran inmediatamente encima de estas cenizas caen en el espacio vacío formado y estas grietas que posteriormente se propagan hasta la superficie permiten la entrada de más oxígeno que puede llegar a más carbón y mantener la llama encendida. El clinker se deriva de los mantos de esquisto, limo, lutolita y arenisca que rodean al carbón quemado<sup>26</sup>.

Su coloración puede variar siendo a veces roja, naranja, marrón, o incluso verde. Muchas de estas se deben principalmente a impurezas de hierro como es el caso de los tonos rojos que muestra la presencia de óxidos de hierro producto de las condiciones oxidantes, los tonos verdes por su parte se deben a la presencia de condiciones reductoras o de baja cantidad de oxígeno.

## **2.6 PESTICIDAS**

Los plaguicidas o pesticidas, son sustancias empleadas principalmente en la agricultura para prevenir, destruir, repeler o mitigar; como su nombre lo indica, algunas plagas presentes en los cultivos agrícolas. Inicialmente se empezaron a utilizar en grandes cantidades sobre la década del 80, marcando su llegada como una revolución agrícola debido a su bajo costo y alta efectividad para combatir las plagas<sup>27</sup>.

Si bien, su uso trajo muchos beneficios públicos al aumentar la productividad de la agricultura, con el paso de los años se demostró que estos compuestos

producen efectos nocivos no solo al medio ambiente, sino también para los organismos acuáticos y los seres humanos. Es así como se decidió crear varios sistemas para clasificar estos compuestos como lo son: según el tipo de organismo a controlar (insecticidas, herbicidas, fungicidas, entre otros), según el grupo químico del principio activo (compuestos organofosforados, carbamatos, organoclorados), según su persistencia en el medio ambiente (persistentes, poco persistentes y no persistentes) o, como los clasifica la Organización Mundial de la Salud (O.M.S), según su toxicidad aguda (poco, moderadamente, muy o sumamente tóxico)<sup>1</sup>.

Dentro de los pesticidas existen dos clases de mayor relevancia y empleo a nivel industrial: los organofosforados y carbámicos.

**2.6.1 Pesticidas Organofosforados.** Son utilizados como insecticidas, herbicidas, fungicidas, entre otros a nivel industrial e históricamente han funcionado como armas químicas. Son altamente utilizados en el combate de las plagas debido a la capacidad que tienen de ser liposolubles ya que atraviesan fácilmente las barreras biológicas alterando principalmente el sistema nervioso central, también poseen una tensión de vapor mediana, lo que los hace volátiles y fáciles de ser inhalados, además de ser degradables evitando su persistencia en el ambiente<sup>28</sup>.

**2.6.1.1 Estructura y Propiedades Químicas.** Estos compuestos están principalmente conformados por ésteres, amidas o tioderivados del ácido fosfórico. Son llamados oxones cuando el fósforo se une por enlace doble al oxígeno, los cuales tienen la capacidad de inhibir neurotransmisores; debido a este efecto y a su facilidad que tienen de hidrolizarse se sustituyó el átomo de O por uno de S, que en este caso son llamados tionones, los cuales no logran inhibir

los neurotransmisores, pero si pueden atravesar la membrana celular rápidamente.

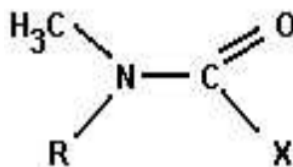
**Figura 9.** Estructura general de las principales clases de pesticidas organofosforados<sup>1</sup>.



**2.6.2 Pesticidas Carbámicos.** Estos pesticidas son utilizados como insecticidas, herbicidas, nematocidas, entre otros<sup>28</sup>. Los utilizados como insecticidas se caracterizan por ser alquilcarbamatos. También poseen una baja presión de vapor y una baja solubilidad en agua por lo que normalmente en su presentación de polvo están solubles en metanol o acetona.

**2.6.2.1 Estructura y Propiedades Químicas.** En la **Figura 10** se puede observar la estructura general de estos pesticidas, en ella el grupo R puede ser un H o un metilo, mientras que el grupo X es un alcohol que puede ser un arilo, un heterociclo o una oxima.

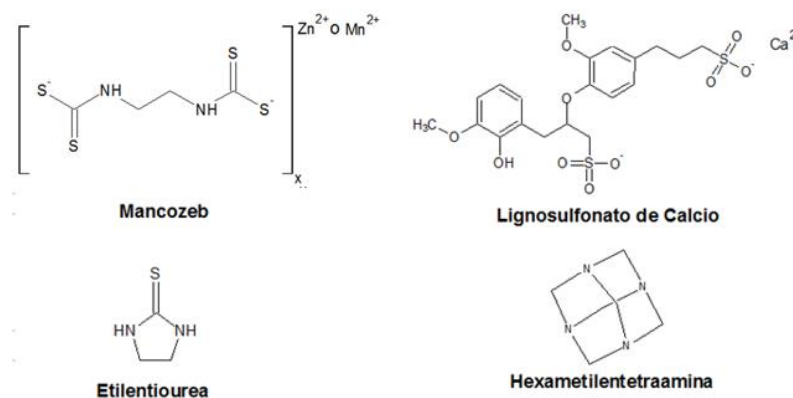
**Figura 10.** Estructura básica de los carbamatos<sup>1</sup>.



**2.6.2.2 Dithane™ M-45.** Es un fungicida que pertenece a la familia de los ditiocarbamatos y distribuido por la compañía Dow® AgroSciences que es ampliamente utilizado para prevenir el daño del cultivo y para proteger las cosechas de su deterioro durante su almacenamiento o transporte<sup>29</sup>.

La formulación del Dithane™ M-45 escogida para trabajar en la etapa de aplicación de este proyecto tiene dentro de sus ingredientes el mancozeb (CAS 8018-01-7) como principio activo (**Figura 11**), y por el cual este fungicida también es conocido con este nombre, además tiene como aditivos coadyuvantes el lignosulfonato de calcio (CAS 8061-52-7) que actúa como agente flotante para transportar el mancozeb, etilentiourea (CAS 96-45-7) que es un subproducto de la degradación del mancozeb y la hexametilentetraamina (CAS 100-97-0) que funciona para hacer el producto impermeable y resistente al rocío.

**Figura 11.** Principales componentes del fungicida Dithane™ M-45.



Dentro de los cultivos en los que se puede aplicar están los de tomate, papa, frijol, cebolla, melón, pimiento, col y los de lechuga que se tratan en esta investigación. Mientras que algunas de las enfermedades que puede controlar esta la gota temprana (*Alternaria solana*) y la antracnosis (*Colletotrichum gloesporoides*) en el tomate, la podredumbre (*Colletotrichum capcisi*) en el

pimiento, la mancha foliar (*Alternaria spp*) en la col y el mildiú veloso (*Bremia lactucae*) en la lechuga (para mayor información ver **Anexo A**).

Debido a su amplio espectro de aplicación, es uno de los fungicidas más empleados en la agricultura debido al mancozeb el cual puede ser encontrado en otras formulaciones como el Manzate 75 WG, Penncozeb, Karamate DryFlo, Matilda WG, entre otros como polvo amarillo o gris mezclado con agua para ser rociado sobre los cultivos y cuyo funcionamiento se basa en interrumpir el metabolismo de lípidos en el hongo atacándolo desde varios sitios<sup>30</sup>; sin embargo, se ha encontrado que parte de los metabolitos producidos por el mancozeb tienen actividad carcinogénica<sup>31,32</sup> como lo es el caso de la etilentiourea, también es posible que sea el causante de algunas enfermedades patógenas y neurodegenerativas<sup>33</sup> y de ser un disruptor endocrino (es capaz de alterar el equilibrio hormonal del organismo)<sup>34</sup>.

### 3. ANTECEDENTES

La síntesis de zeolitas a partir de minerales naturales es un proceso que ha sido ampliamente utilizado a nivel mundial desde hace ya algunos años. Es así como Costa y colaboradores en 1988<sup>35</sup>, y Lucas y colaboradores en 1992<sup>36</sup> desarrollaron trabajos donde a partir de caolinita comercial española, la cual fue calcinada y tratada con silicato de sodio, lograron sintetizar las zeolitas 4A y 13X, respectivamente mediante un proceso muy económico que les permitió dar un valor comercial en la industria de los detergentes a estas zeolitas.

Shih y Chang utilizaron en 1996 cenizas volátiles de una central eléctrica en Estados Unidos para someterlas a tratamiento alcalino. Dando lugar a la formación de zeolitas tipo faujasita y zeolita P<sup>37</sup>.

En el 2008, Ríos y Williams obtuvieron materiales zeolíticos a partir del clinker natural empleando dos métodos diferentes: la síntesis hidrotérmica alcalina y la fusión alcalina. Dentro del material sintetizado se obtuvo la phillipsita de Na, hidroxisodalita, chabazita de K, zeolita K-F, faujasita, entre otras<sup>38</sup>.

Dentro del Grupo de Investigación en Química Estructural (GIQUE) se ha sintetizado con anterioridad zeolitas a partir de minerales y material post-consumo como lo fue en el 2008, con la colaboración del Centro de Investigación en Biomoléculas (CIBIMOL), en donde Sandoval estudió el proceso de zeolitización del clinker natural variando diversas condiciones como la concentración del NaOH y la temperatura del tratamiento hidrotérmico. Al final del proceso se logró sintetizar la analcima, un aluminosilicato perteneciente a la familia de las zeolitas, con un porcentaje del 72,2%, la zeolita P de Na, filipsita, cancrinita y la sodalita en menor proporción<sup>39</sup>.

En el 2010, Oviedo sintetizó tanto las zeolitas faujasita y filipsita empleando el clinker natural, como las estructuras chabazita y sodalita trabajando con cenizas volantes mediante la activación con un tratamiento hidrotérmico de los minerales precursores<sup>40</sup>.

Otro trabajo realizado en el grupo más recientemente desarrollado por Valdivieso en el 2013, se logró sintetizar la zeolita LTA junto con trazas de la zeolita ZK-14 a partir de clinker natural proveniente de “El Cerrejón”, La Guajira y aluminio post-consumo empleando un método de lixiviación ácida previamente a la síntesis alcalina hidrotérmica<sup>41</sup>.

El empleo de zeolitas para la eliminación de pesticidas ha sido reportado con buenos resultados en el pasado. En el 2003, Walcarius y Mouchotte realizaron un estudio en donde evaluaron la capacidad de la zeolita ZSM-5 de inmovilizar al herbicida paraquat en condiciones que simulaban el envenenamiento por ingestión oral de este compuesto tóxico. Dichas condiciones fueron tratadas en agua, una solución salina y en soluciones de jugos gástricos humanos artificiales. Este estudio arrojó resultados positivos, especialmente en un aumento en el tiempo de retención del pesticida por esta zeolita<sup>42</sup>.

Ibrahim y Jbara<sup>43</sup> en el 2009, emplearon un tufo de filipsita-faujasita de Jordania activado y caracterizado para evaluar su eficiencia en la remoción del paraquat presente en aguas residuales sintéticas en donde encontraron que el porcentaje de remoción del pesticida cambiaba desde un 59% hasta un 99,5% de estas aguas si el tufo era térmicamente activado a 300 °C y se empleaba adicionalmente carbón vegetal.

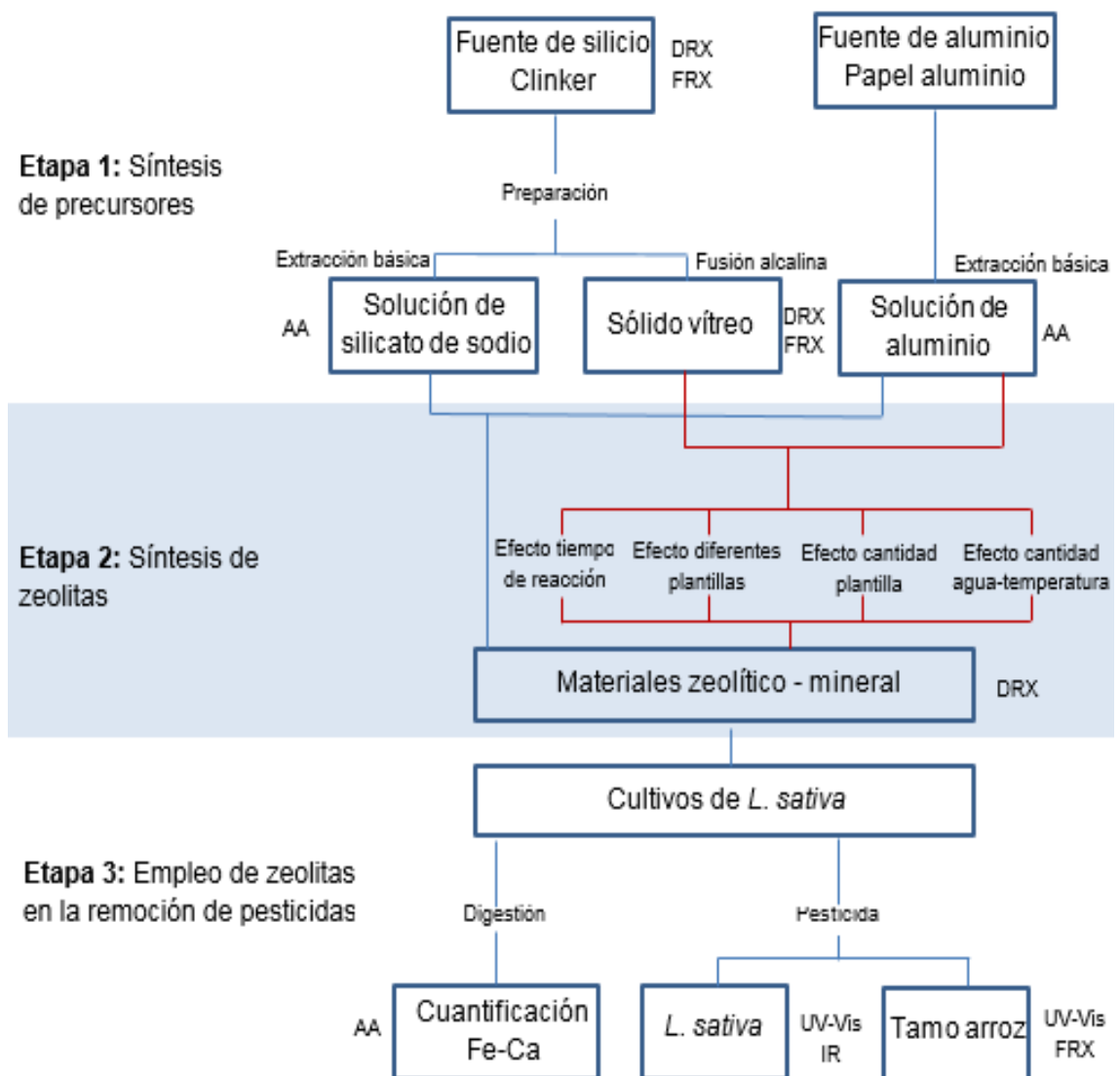
#### **4. HIPÓTESIS**

El clinker zeolizado promueve la liberación controlada de nutrientes y pesticidas agregadas durante el crecimiento de plantas de *L. sativa*.

## 5. METODOLOGÍA

El proyecto fue dividido en tres etapas principales: síntesis de precursores, síntesis de zeolitas y empleo de zeolitas en la remoción de pesticidas.

**Figura 12.** Metodología general planteada en el proyecto.



## 5.1 PRIMERA ETAPA

El clinker natural y el aluminio post-consumo fueron sometidos a los siguientes tratamientos antes de su empleo en la respectiva síntesis con el fin de eliminar posibles interferencias.

**5.1.1 Clinker Natural.** Se partió de una roca de este mineral proveniente del complejo minero “el Cerrejón”, la Guajira.

**5.1.1.1 Preparación de la Roca.** El tamaño de partícula de la roca fue reducido hasta aproximadamente 1 cm con ayuda de un mazo, a continuación se molturó en un mortero mecánico de Ágata hasta convertir todo el sólido en polvo, posteriormente la muestra fue homogenizada por medio de un sistema de cuarteo. Este sólido fue identificado con el código **ZTP1**.

**5.1.1.2 Caracterización del Clinker.** El sólido **ZTP1** fue caracterizado por DRX para analizar sus fases cristalinas en un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con geometría DaVinci el cual utiliza un tubo de radiación de Cu ( $\lambda_{Cu-K\alpha 1}$ ), muestreo de  $0,01526^\circ$  (2 teta), rango de medición de  $3,5-70^\circ$  (2 teta) y un tiempo de muestreo de 0,3 s.

Junto con este análisis también se caracterizó el clinker por FRX para cuantificar los elementos más representativos en un espectrómetro secuencial de Fluorescencia de Rayos-X marca BRUKER modelo S8 TIGER de longitud de onda dispersiva de 4KW mediante el método QUANT-EXPRESS en el rango de Na a U, con un detector de centelleo para elementos pesados y de flujo para

elementos livianos, un tubo de Rh como fuente de Rayos-X y un goniómetro de alta precisión para ángulos teta y 2 teta.

Tanto el equipo de DRX como el de FRX se encuentran en el laboratorio de Rayos-X del Parque Tecnológico Guatiguará adscrito a la Universidad Industrial de Santander.

**5.1.1.3 Síntesis del Silicato de Sodio.** Se mezclaron cantidades estequiométricas de **ZTP1** y de NaOH 3 M en un autoclave de teflón de 65 mL, el sistema fue sometido a calentamiento en baño maría a 90 °C con una agitación constante de 750 rpm por 6 h. Terminado este tiempo el sistema se filtró, el filtrado fue almacenado en un recipiente ámbar y el Si cuantificado por AA (Absorción Atómica).

**5.1.1.4 Fusión Alcalina.** Debido a que los resultados obtenidos en la etapa de extracción no fueron satisfactorios (ver **Resultados y Discusión**) se optó por sintetizar el silicato de sodio empleando la técnica de fusión alcalina.

El sólido **ZTP1** fue adicionado en un crisol de porcelana junto con NaOH 3 M en una relación con el mineral de 7,5 mL/g, la mezcla heterogénea fue agitada a 750 rpm durante 30 min para posteriormente llevarse hasta casi sequedad con una temperatura de 90 °C, luego el sólido fue llevado a calcinación a 600 °C durante 12 h. Al finalizar este tiempo la muestra fue sacada del horno, enfriada, molturada en un mortero de ágata y pesada para luego ser llevada a su caracterización por DRX y FRX. El sólido se identificó con el código **ZTP2**.

**5.1.2 Aluminio.** Se trabajó con aluminio post-consumo de los negocios de comida rápida del sector aledaño a la Universidad Industrial de Santander.

**5.1.2.1 Síntesis de la Solución de Aluminio.** El papel aluminio se hizo reaccionar con NaOH 5 M en cantidades estequiométricas bajo una atmósfera de Ar para controlar la salida de H<sub>2</sub> como uno de los productos de la reacción; la mezcla resultante se filtró, el filtrado correspondiente al aluminato de sodio fue guardado en un envase de ámbar y el Al cuantificado por AA.

## **5.2 SEGUNDA ETAPA**

La etapa de zeolitización se trabajó con dos metodologías diferentes, la primera con un proceso de co-precipitación empleando el silicato extraído del clinker y la segunda mediante la adición de un compuesto orgánico como plantilla para facilitar la formación de la zeolita Na-P empleando a **ZTP2**.

**5.2.1 Síntesis de Zeolitas por Co-Precipitación.** Se mezcló el silicato extraído de **ZTP1** que se llevó a una concentración 3 veces mayor de la obtenida inicialmente y la solución de aluminio que se diluyó hasta una concentración de  $5,00 \cdot 10^4$  mg/L en dos autoclaves de teflón de 65 mL de forma tal que la relación molar Si/Al del crudo inicial fue de 25 en ambos, esta mezcla fue agitada a 750 rpm durante 30 min seguida de un proceso de maduración por 24 h. Luego de terminado este tiempo el autoclave se llevó a envejecimiento con una temperatura de reacción de 90 °C en donde cada 24 h se adicionó el mismo volumen de aluminato hasta que la relación molar Si/Al fue de 5 en un autoclave (4 adiciones) y 2,78 en el otro (8 adiciones). Una vez realizada la última adición la mezcla se dejó 24 h más en envejecimiento, se retiró, se filtró el sólido obtenido

y se lavó hasta neutralizar el pH. El sólido para 4 adiciones se identificó como **ZTC1** y el de 8 adiciones como **ZTC2** ambos caracterizados por DRX.

**5.2.2 Síntesis de Zeolitas por Adición de una Plantilla.** El sólido **ZTP2** y la solución de aluminato obtenidos en la primera etapa fueron ahora empleados para la síntesis de la zeolita o zeolitización, en donde se trabajó con varias variables como lo son el tiempo de reacción, el empleo de diferentes plantillas, la cantidad de estas plantillas, la cantidad de agua y la temperatura de reacción para lograr refinar las condiciones de síntesis y así obtener en mayor proporción la zeolita Na-P.

**5.2.2.1 Efecto del Tiempo de Reacción.** La solución de aluminato fue diluida a  $5,00 \cdot 10^4$  mg/L y adicionada sobre el sólido **ZTP2** de tal forma que la relación molar Si/Al del crudo fue de 7,38, adicionalmente se agregaron 0,1 g de EDTA, 0,05 g de NaF y 20 mL de H<sub>2</sub>O tipo I en un balón de fondo redondo de 100 mL. La mezcla fue llevada a un sistema de reflujo con una temperatura de reacción de 200 °C con agitación constante de 500 rpm. La reacción fue realizada tres veces variando en cada una los tiempos de reacción de 8, 16 y 21 h. una vez terminada la reacción los sólidos fueron filtrados, lavados y molturados para poder ser caracterizados por DRX, cada sólido fue identificado como **ZTC3**, **ZTC4** y **ZTC5** respectivamente.

**5.2.2.2 Efecto del Empleo de Diferentes Plantillas.** La metodología general de la reacción fue la misma empleada en el apartado anterior a un tiempo de reacción de 16 h con la diferencia de que se hicieron 3 reacciones, una con 0,1 g de EDTA (**ZTC6**), otra con 0,05 g de NaF (**ZTC7**), y otra como reacción de referencia sin plantillas (**ZTC8**). Nuevamente los sólidos obtenidos fueron caracterizados por DRX.

**5.2.2.3 Efecto de la Cantidad de Plantilla Utilizada.** Manteniendo las mismas condiciones descritas en el numeral **6.2.2.1**. Empleando EDTA como plantilla, se realizaron 3 reacciones variando la cantidad de EDTA utilizada, siendo 0,07 g (**ZTC9**), 0,05 g (**ZTC10**) y 0,02 g (**ZTC11**). Todos los sólidos fueron analizados por DRX.

**5.2.2.4 Efecto de la Temperatura y la Cantidad de Agua.** Se realizó la reacción en una autoclave de teflón de 65 mL bajando la temperatura de reacción a 100 °C y variando la cantidad de agua en 10 (**ZTC12**), 20 (**ZTC13**) y 40 mL (**ZTC14**) manteniendo constantes las demás condiciones. Los sólidos fueron caracterizados por DRX.

### **5.3 TERCERA ETAPA**

Se construyó un sistema de 5 tipos diferentes de cultivos por duplicado los cuales contenían 0,2 g de *L. sativa* de la marca **Anasac** en su presentación de 2 g y fueron identificados con los siguientes códigos y características:

**T00:** 100% en tamo de arroz.

**T30:** 97% en tamo de arroz y 3% en la zeolita **ZTC12**.

**T50:** 95% en tamo de arroz y 5% en la zeolita **ZTC12**.

**T33:** 94% en tamo de arroz, 3% en la zeolita **ZTC12** y 3% en gallinaza.

**T53:** 92% en tamo de arroz, 5% en la zeolita **ZTC12** y 3% en gallinaza.

Cada cultivo recibió una dosis diaria de 300 mL de agua no destilada la cual fue suministrada por medio de un sistema de goteo tal y como se observa en la **Figura 13**; todos los cultivos fueron mantenidos bajo estas condiciones por 2 meses tiempo durante el cual se realizaron registros quincenales del progreso de cada cultivo en cuanto a cantidad y aspecto de las plantas.

**Figura 13.** Montaje experimental del sistema de goteo y distribución de los cultivos.



Transcurridos los primeros 15 días se retiraron aquellas plantas que no habían crecido satisfactoriamente para poder darle espacio a las más grandes tal y como recomienda **Anasac** en el empaque de las semillas, las plantas retiradas fueron pesadas y luego separadas en dos fracciones de igual peso, una fracción se

mantuvo intacta mientras que en la otra fueron separadas las hojas del tallo y las raíces, cada fracción fue colocada en crisoles de porcelana y llevadas a calcinación de 500 °C por 24 h. Las cenizas obtenidas fueron pesadas y luego sometidas a un proceso de digestión con HCl 0,1 M por 30 min. La solución resultante fue diluida a 50 mL y se cuantificó su contenido de Fe y Ca por AA.

**5.3.1 Aplicación del Fungicida.** Transcurridas 7 semanas desde el comienzo de los cultivos se aplicó el fungicida Dithane™ M-45 polvo mojable sobre cada uno; para ello se disolvieron 4,5 g del polvo en 2 L de agua y la solución resultante fue rociada durante 5 días de la siguiente forma: el primer y el tercer día se aplicaron dosis de 400 mL del fungicida, el segundo y el cuarto día sólo se goteó con la dosis regular de agua y al quinto día se aplicaron 600 mL del pesticida.

**5.3.2 Cuantificación y Caracterización del Mancozeb.** El mancozeb, principio activo del fungicida Dithane™ M-45, fue diluido en agua tipo I y se tomó un barrido en el espectro UV-Visible (200 – 700 nm) de este compuesto para determinar la longitud de onda a la cual absorbe radiación.

Las plantas de *L. sativa* fueron retiradas 24 h después de la última aplicación del pesticida y fueron cortadas para separar las hojas del tallo y las raíces, cada fracción fue lavada con agua tipo I y sometida a agitación de 750 rpm por 10 min. Finalmente se midió la absorbancia de cada solución obtenida por medio de una curva de calibración en UV-Vis a una longitud de onda de trabajo de 279 nm la solución obtenida fue analizada por UV-Vis para cuantificar la cantidad del fungicida que quedó fijado en las plantas de cada cultivo. Adicionalmente se tomó el espectro IR a cada extracción con el fin de identificar los grupos funcionales más representativos del contaminante.

Se tomó una muestra de 20 g secos del tamo de arroz en cada cultivo el cual fue sometido al mismo tratamiento de extracción que las plantas de *L. sativa* para su posterior análisis por UV-Vis. Se tomó otra muestra del mismo tamo y se calcinó a 600 °C por 12 h, el sólido resultante fue molturado y analizado por FRX donde se comparó el contenido de algunos elementos como el Zn y el Mn pertenecientes al fungicida que podían quedar retenidos en el tamo con respecto a una muestra de tamo que no había sido tratada con el pesticida (**Blanco**).

## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Aplicando la metodología descrita se obtuvieron los siguientes resultados para cada una de las etapas del proyecto.

### 6.1 CARACTERIZACIÓN DEL CLINKER NATURAL

Las fases cristalinas del clinker natural fueron caracterizadas cualitativamente por DRX, mientras que su composición elemental fue cuantificada por FRX. Los resultados se muestran a continuación:

**6.1.1 Composición Elemental por FRX.** La composición elemental del clinker natural (**ZTP1**) mostrada en la **Tabla 1** fue expresada en forma de óxidos y su cuantificación en porcentaje en peso.

De acuerdo a los resultados de **ZTP1**, éste se compone principalmente de Si (28,97%) lo que lo convierte en una buena fuente de dicho elemento para la síntesis de zeolitas, adicionalmente se encuentran dentro de sus elementos mayoritarios el Al (12,28%), el Fe (5,26%) quien le confiere la coloración anaranjada a este mineral y el K (1,84%).

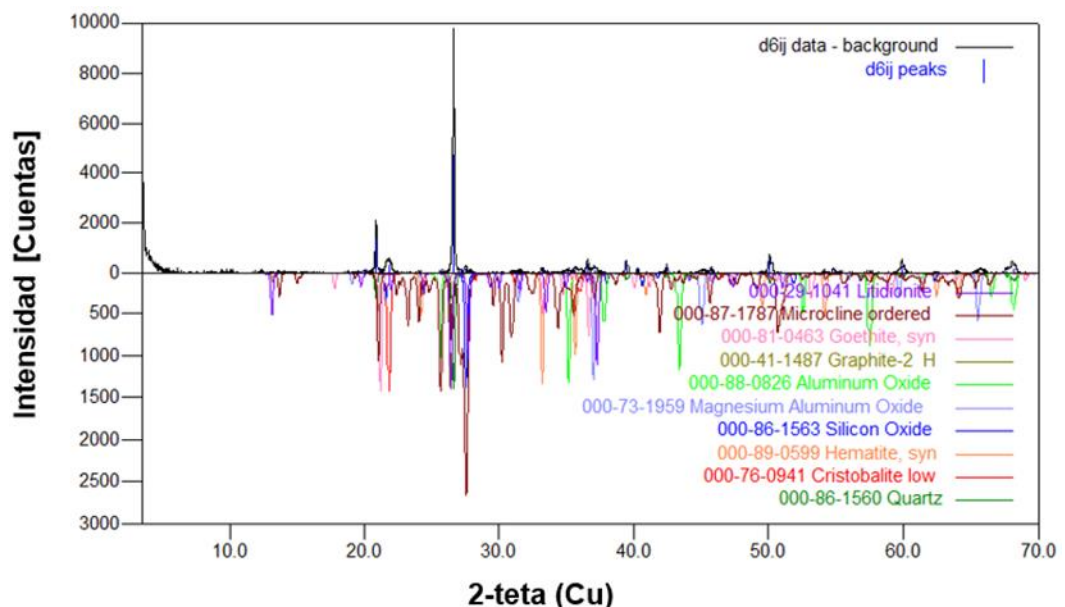
**Tabla 1.** Composición Elemental del Clinker Natural.

<b>Elemento</b>	<b>Concentración</b>	<b>Óxido</b>	<b>Concentración</b>
Si	28,97%	SiO <sub>2</sub>	61,97%
Al	12,28%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,20%
Fe	5,26%	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,52%
K	1,84%	K <sub>2</sub> O	2,22%
Mg	0,99%	MgO	1,64%
Ca	0,78%	CaO	1,10%
Ti	0,64%	TiO <sub>2</sub>	1,06%
Na	0,45%	Na <sub>2</sub> O	0,61%
P	0,10%	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,22%
Ba	0,09%	BaO	0,10%
Mn	0,08%	MnO	0,10%
Zn	0,03%	SO <sub>3</sub>	0,06%
S	0,02%	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,04%
V	0,02%	ZnO	0,04%
Sr	0,02%	SrO	0,02%
Zr	0,02%	ZrO <sub>2</sub>	0,02%
Cr	0,01%	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02%
Rb	0,01%	Rb <sub>2</sub> O	0,01%
Ni	0,01%	NiO	0,01%
<b>Elementos Minoritarios</b>			
Cu	83 mg/Kg	CuO	0,01%
Pb	55 mg/Kg	PbO	59 mg/Kg
Y	32 mg/Kg	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40 mg/Kg
Ga	24 mg/Kg	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32 mg/Kg

**6.1.2 Análisis Cualitativo por DRX de Muestras Policristalinas.** Se realizó la identificación cualitativa de las fases cristalinas de **ZTP1** empleando el software

Crystallographica Search-Match versión 3.0.0.3 por medio de un análisis comparativo; dentro de las fases encontradas están principalmente los polimorfos del SiO<sub>2</sub>: cuarzo con **PDF 86-1560**, cristobalita *low* con **PDF 76-0941** y el óxido de silicio con **PDF 86-1563**. El Fe se encuentra representado en fases como la hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) con **PDF 87-1787** y la goetita [ $\alpha$ -FeO(OH)] con **PDF 81-0463**, el Al se encuentra en las fases de óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) con **PDF 88-0826** y el óxido de aluminio y magnesio (MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) con **PDF 73-1959**. Adicionalmente elementos como el K se lograron identificar en fases como la microclina (KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) con **PDF 87-1787** y en la litidionita (CuNaKSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>) con el **PDF 29-1041**. Finalmente se obtuvo una fase de grafito con **PDF 41-1487** la cual podría deberse a algunos restos provenientes de la mina de donde fue extraído el clinker natural. En la **Figura 14** se muestra el perfil de difracción para estos resultados; en él, el gráfico superior corresponde al perfil experimental de **ZTP1** mientras que el gráfico inferior corresponde a las fases teóricas identificadas luego de comparar con la base de datos.

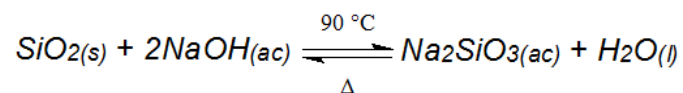
**Figura 14.** Análisis cualitativo de **ZTP1** por DRX.



Estos resultados pueden ser relacionados con los obtenidos por FRX y observar cómo los elementos más representativos que se encuentran en estas fases, para algunos elementos como el Ti o el P que no poseen alguna fase relacionada deben encontrarse en muy baja proporción o pertenecen al material amorfo.

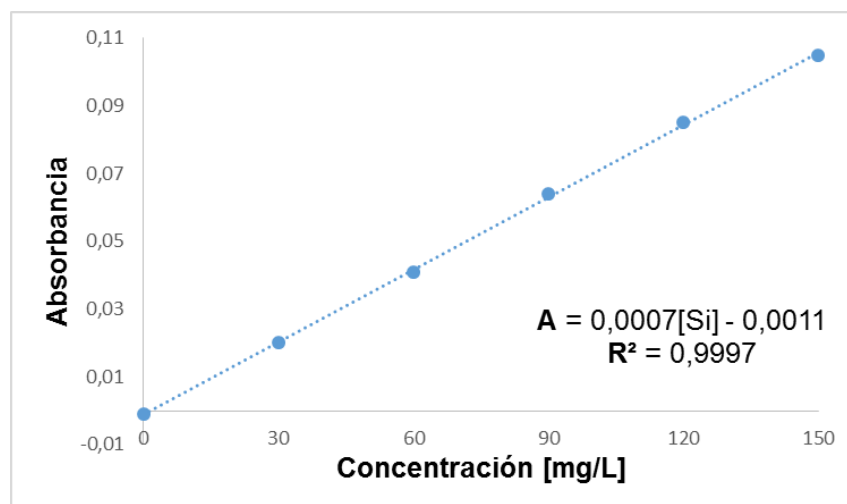
## 6.2 SÍNTESIS Y CUANTIFICACIÓN DEL SILICATO DE SODIO

La reacción de extracción del silicio contenido en el clinker natural en forma de silicato de sodio en medio básico se realizó de acuerdo a la ecuación química:



El filtrado obtenido una vez terminada esta reacción fue analizado por AA para determinar la cantidad de Si que fue extraído de **ZTP1**, de este análisis se obtuvieron los resultados de la **Figura 15**:

**Figura 15.** Curva de calibración de los patrones de Si.



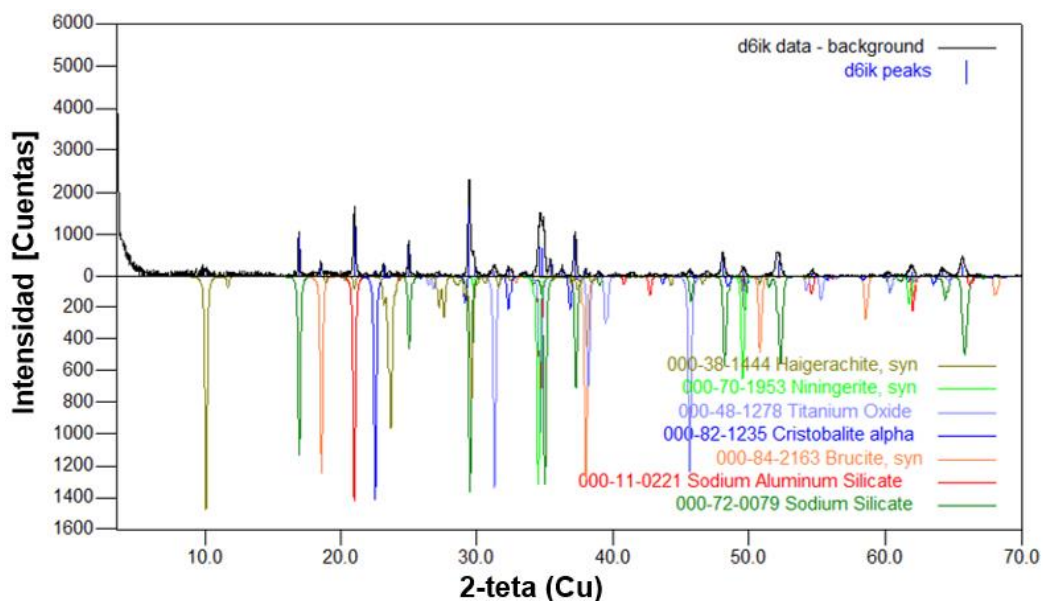
Se prepararon tres diluciones distintas (3:1250, 9:2500, 3:625) de la solución madre obtenida de la reacción y la concentración de Si de esta solución a partir de la curva de calibración fue de **6927,479 mg/L**.

### 6.3 SÍNTESIS POR FUSIÓN ALCALINA

Debido a que los procesos de extracción básica no fueron eficientes se decidió replantear la obtención del silicato de sodio utilizando el método de fusión alcalina. Luego de terminada la reacción por este proceso se obtuvo un sólido vítreo de coloración gris (**ZTP2**) el cual fue caracterizado por DRX y FRX.

**6.3.1 Caracterización por DRX.** El análisis cualitativo de las fases cristalinas formadas de **ZTP2** se muestra en la **Figura 16**:

**Figura 16.** Análisis cualitativo de **ZTP2** por DRX.



En las fases identificadas se observa la presencia del silicato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) con **PDF 72-0079**, el aluminosilicato de sodio ( $\text{NaAlSiO}_4$ ) con **PDF 11-0221**, la cristobalita alfa ( $\text{SiO}_2$ ) con **PDF 82-1235**, el óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) con **PDF 48-1278**, la brucita [ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ] con **PDF 84-2163**, la niningerita ( $\text{MgS}$ ) con **PDF 70-1953** y la haigerachita [ $\text{Fe}_3\text{KH}_{14}(\text{PO}_4)_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ] con **PDF 38-1444**.

Dentro de estos resultados se puede observar que el método de fusión alcalina es efectivo primero porque facilita la formación de silicatos, los cuales están fácilmente disponibles para hacer parte del crudo de reacción en la síntesis de zeolitas y segundo porque ayuda a eliminar algunas interferencias como el cuarzo, el cual era la fase principal dentro del clinker natural, lo cual se puede observar con la disminución de intensidad de la señal característica 26,6 (2 teta) del perfil analizado.

**6.3.2 Caracterización por FRX.** Los resultados obtenidos por FRX muestran que el Na es ahora el elemento más abundante dentro del sólido (29,78%), seguido del Si (17,87%), el Al (7,08%) y el Fe (3,26%) como elementos que se encuentran en una cantidad mayor al 1%. Los resultados completos se muestran en la **Tabla 2:**

**Tabla 2.** Composición elemental de ZTP2.

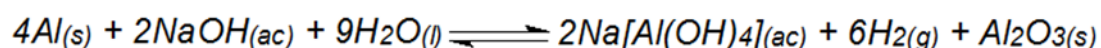
<b>Elemento</b>	<b>Concentración</b>	<b>Óxido</b>	<b>Concentración</b>
Na	29,78%	Na <sub>2</sub> O	40,14%
Si	17,87%	SiO <sub>2</sub>	38,23%
Al	7,08%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,38%
Fe	3,26%	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,66%
K	0,83%	K <sub>2</sub> O	1,00%
Mg	0,51%	MgO	0,85%
Ca	0,47%	CaO	0,66%
Ti	0,39%	TiO <sub>2</sub>	0,65%
P	0,05%	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,12%
Mn	0,05%	MnO	0,07%
Ba	0,05%	BaO	0,06%
Zn	0,04%	ZnO	0,05%
S	0,02%	SO <sub>3</sub>	0,04%
V	0,02%	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,03%
Sr	0,01%	SrO	0,02%
Zr	0,01%	ZrO <sub>2</sub>	0,02%
Pb	0,01%	PbO	0,01%
<b>Elementos Minoritarios</b>			
Cr	89 mg/Kg	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	130 mg/Kg
Ni	82 mg/Kg	NiO	105 mg/Kg
Cu	68 mg/Kg	CuO	85 mg/Kg
Rb	54 mg/Kg	Rb <sub>2</sub> O	59 mg/Kg
Ga	21 mg/Kg	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29 mg/Kg
Nb	12 mg/Kg	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	18 mg/Kg

Como se puede observar los resultados fueron los esperados ya que al realizar el método de fusión alcalina se buscó formar los respectivos silicatos de la base

empleada, por lo que la concentración de Na tendría que aumentar significativamente provocando adicionalmente que la concentración de los demás elementos disminuyera.

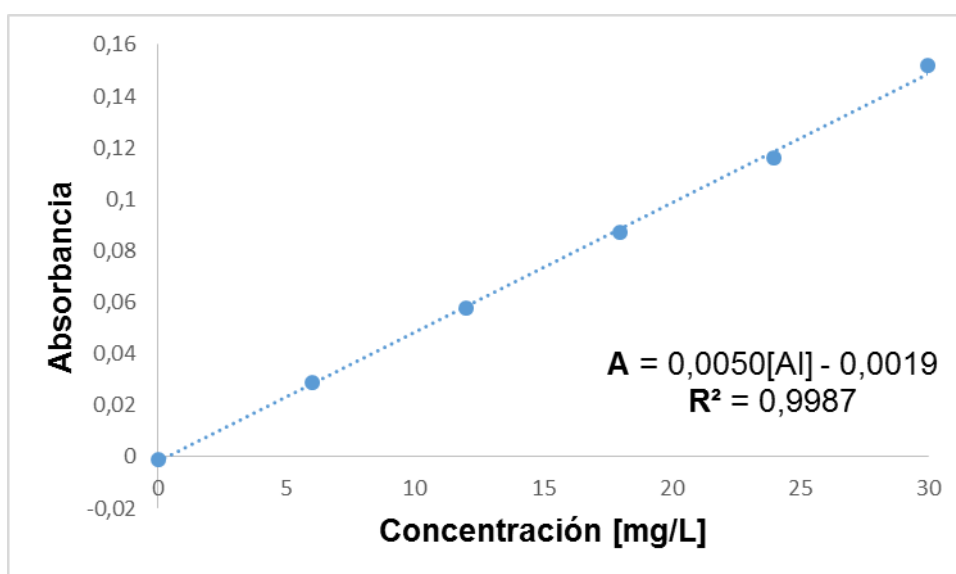
#### 6.4 SÍNTESIS Y CUANTIFICACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE ALUMINIO

La solubilización del aluminio en presencia de NaOH se realizó de acuerdo a la siguiente reacción:



Para determinar la concentración de aluminio en la solución obtenida se construyó una curva de calibración con soluciones patrón de Al y de las cuales se obtuvieron los resultados mostrados en la **Figura 17**:

**Figura 17.** Curva de calibración de los patrones de Al.



Se prepararon tres diluciones distintas (3:25000, 9:50000, 3:12500) de la solución madre obtenida de la reacción y la concentración de Al de esta solución a partir de la curva de calibración fue de **111680,531 mg/L**.

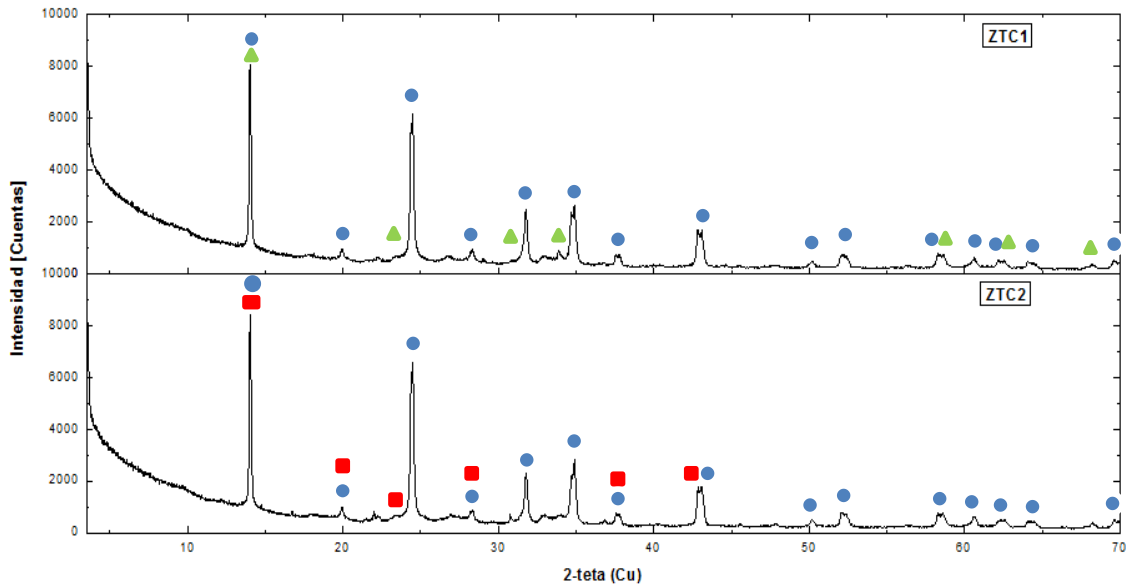
## **6.5 SÍNTESIS ALCALINA HIDROTÉRMICA POR CO-PRECIPITACIÓN**

Para este método de síntesis se mezclaron las soluciones cuantificadas de Si y Al en un autoclave de teflón manteniendo una relación molar Si/Al de 25.

Debido a que la solución del  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  fue de baja concentración, se decidió concentrarla a la tercera parte de tal forma que se obtuviera una concentración de **20782,437 mg/L**.

**6.5.1 Caracterización por DRX.** La comparación de los perfiles de DRX para las síntesis de 4 y 8 adiciones se muestra en la **Figura 18**. En dichos perfiles se puede observar la identificación de tres fases diferentes que son la zeolita ZK-14 [ $\text{Na}_{3.68}\text{Al}_{3.6}\text{Si}_{8.4}\text{O}_{24}(\text{H}_2\text{O})$ ] con **PDF 84-0698** y una sodalita [ $\text{Na}_6(\text{AlSiO}_4)_6$ ] con **PDF 88-1191** para el sólido **ZTC1**, mientras que para **ZTC2** se obtuvo la misma zeolita ZK-14 junto con una sodalita, pero en este caso corresponde a una fase carbonatada ( $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{CO}_3$ ) con **PDF 24-1045**.

**Figura 18.** Comparación de las fases cristalinas de **ZTC1** y **ZTC2**. (●) corresponde a la fase de la zeolita ZK-14, (▲) a la sodalita y (■) a la sodalita carbonatada.



El hecho de que no influyera el número de adiciones realizadas sobre las fases identificadas y la intensidad de las señales en los difractogramas indica que la razón de realizar las adiciones no es el de modificar las fases sino el de surtir al crudo una cantidad mayor de Al, que puede luego reaccionar con el Si presente de forma tal que ambos precipiten construyendo los cristales de la fase de zeolita formada. La carbonatación del material se debe al exceso de base que existe en el medio, la cual reacciona con el CO<sub>2</sub> del medio ambiente para generar el respectivo carbonato.

Los resultados concuerdan con los obtenidos por Valdivieso<sup>41</sup> en donde inicialmente la concentración obtenida para el mineral por el método de extracción alcalina fue de 6000 mg/L y luego de la síntesis hidrotérmica también se obtuvo la zeolita ZK-14. La única diferencia yace en que en lugar de obtener la zeolita LTA se obtuvo la sodalita, lo cual puede deberse principalmente a que

en ese trabajo se empleó una relación molar Si/Al de 1 y el tiempo de envejecimiento no fue mayor a las 12 h.

Debido a que las fases obtenidas no corresponden a la zeolita Na-P y que el peso de los sólidos fue de 0,19 g para la ruta de cuatro adiciones y 0,51 g para la de ocho adiciones, los cuales no son lo suficientemente grandes para poder llevar a cabo una síntesis en masa; se decidió escoger un procedimiento de síntesis por el método de fusión alcalina con el cual se pudiera obtener la fase de la Na-P y una cantidad de sólido más satisfactoria.

## 6.6 SÍNTESIS ALCALINA HIDROTÉRMICA EMPLEANDO PLANTILLAS

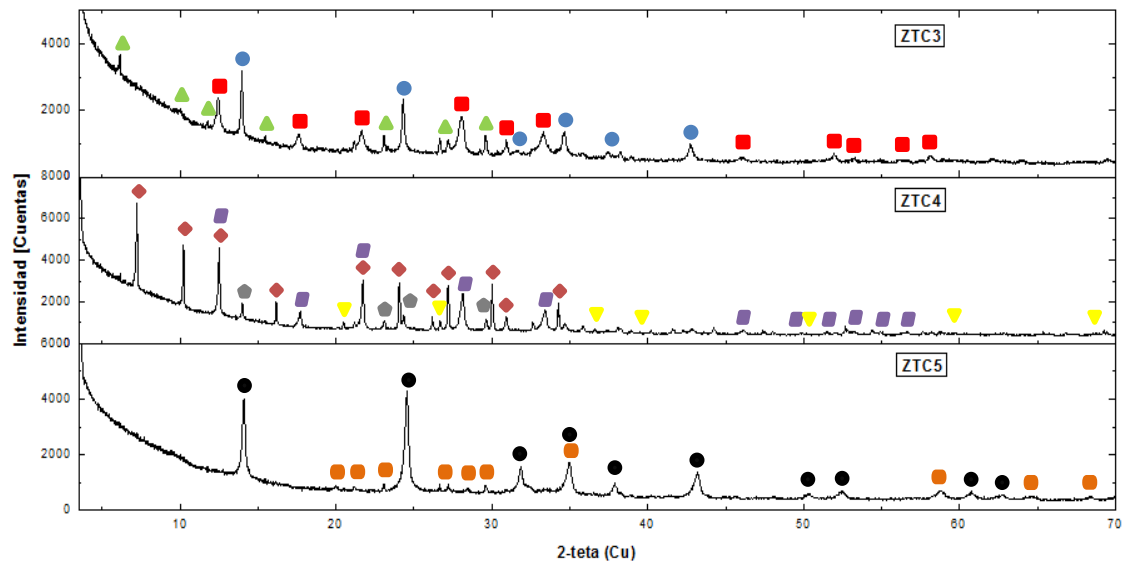
Al igual que en la síntesis por co-precipitación se mezclaron el sólido **ZTP2** con la solución de aluminio diluida a 50000 mg/L manteniendo una relación molar Si/Al de 7,38. A partir de esta información se analizaron diversas variables para así determinar las mejores condiciones de síntesis para obtener la zeolita Na-P.

**6.6.1 Efecto del Tiempo de Reacción.** Inicialmente se estudió el efecto que tiene el tiempo de maduración sobre la formación de distintas fases zeolíticas manteniendo fijas las variables de cantidad de **ZTP2**, la solución de aluminio, agua, temperatura y las plantillas de EDTA y NaF utilizadas. Los resultados de los cualitativos se observan en la **Figura 19**.

Dentro de los resultados se puede observar como a medida que aumenta el tiempo de maduración se obtienen señales con una mayor intensidad, lo que se traduce en una mayor cristalinidad del material sintetizado, así como la transformación de fases como la zeolita X y la zeolita P que se encuentran en el

sólido de 8 h (**ZTC3**) de maduración, a fases de LTA, ZK-14 y una zeolita P de mayor relación molar Si/Al en el sólido de 16 h (**ZTC4**).

**Figura 19.** Comparación de las fases cristalinas de **ZTC3**, **ZTC4** y **ZTC5**.



La información correspondiente a las fases cristalinas obtenidas se observan en la **Tabla 3**:

**Tabla 3.** Información de las fases identificadas en la síntesis con distintos tiempos de maduración.

Icono	Fase Cristalina	Tarjeta PDF	Formula	Si/Al
●	Sodalita	49-0937	$\text{Na}_6(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{NaF}\cdot\text{H}_2\text{O}$	1
▲	Zeolita X	83-0915	$\text{Ca}_{46}\text{Al}_{92}\text{Si}_{100}\text{O}_{384}$	1,1
■	Zeolita P1	39-0219	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}\cdot 12\text{H}_3\text{O}$	1,7
◆	Zeolita LTA	86-0189	$\text{K}_3\text{Na}_8\text{H}(\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48})$	1
▣	Zeolita P	80-0699	$\text{Na}_{3.552}(\text{Al}_{3.6}\text{Si}_{12.4}\text{O}_{32})(\text{H}_2\text{O})_{10.656}$	3,4
⬠	Zeolita ZK-14	84-0698	$\text{Na}_{3.68}\text{Al}_{3.6}\text{Si}_{8.4}\text{O}_{24}(\text{H}_2\text{O})$	2,3
▼	Cuarzo	85-0794	$\text{SiO}_2$	-
●	Sodalita	81-0704	$\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	1
●	Nefelina	85-1487	$\text{Na}_6\text{K}_{1.2}\text{Al}_{7.2}\text{Si}_{8.8}\text{O}_{32}$	1,2

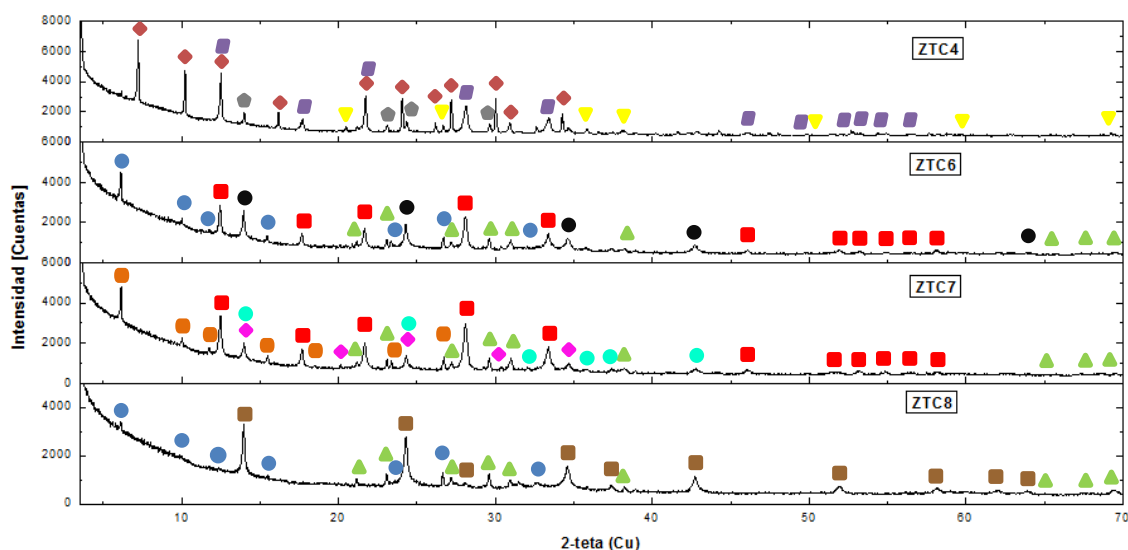
Con este ensayo se puede corroborar la teoría de que es necesario aumentar el tiempo de maduración para obtener zeolitas con un mayor contenido de Si<sup>22</sup>. Para el sólido de 21 h (**ZTP5**) no es posible corroborar dicha teoría ya que la síntesis fue incompleta debido a que el sistema se secó antes de finalizar el ensayo, por lo que la falta de un medio acuoso y del crudo de reacción son factores que debieron afectar la formación de los cristales y el crecimiento de las fases de estructuras más complejas y por lo tanto sólo logró generar la estructura base de la sodalita y la nefelina las cuales poseen una relación molar Si/Al baja.

Dado que el sólido de 16 h (**ZTC4**) obtuvo fases más cristalinas dentro de las cuales se encuentra la Na-P, se decidió continuar con los ensayos realizando la reacción con este tiempo de maduración.

**6.6.2 Efecto del Empleo de Diferentes Plantillas.** Una vez determinado el tiempo de maduración adecuado, se estudió el efecto que tiene utilizar dos plantillas diferentes como el EDTA y el NaF sobre la síntesis en general y la formación de la zeolita Na-P. Los resultados se muestran en la **Figura 20** y en la **Tabla 4**.

Las plantillas que por lo general son compuestos orgánicos, han sido ampliamente utilizadas en la síntesis de zeolitas principalmente las sales de amonio cuaternarias o las aminas; son llamadas plantillas debido a que se encontró que la estructura zeolítica se formaba alrededor de ellas, en algunos casos encapsulándolas de forma muy ajustada entre los grupos orgánicos de la plantilla y las paredes de los poros de la zeolita. Además de cumplir esta función, algunas plantillas como las sales cuaternarias actúan como cationes neutralizadores de la carga imponiendo una restricción sobre la densidad de carga de la estructura zeolítica y facilitando la formación de zeolitas de alta relación molar Si/Al<sup>44</sup>.

**Figura 20.** Comparación de las fases cristalinas de **ZTC4** (EDTA + NaF), **ZTC6** (EDTA), **ZTC7** (NaF) y **ZTC8** (sin plantilla).



**Tabla 4.** Información de las fases identificadas en la síntesis con distintas plantillas.

Icono	Fase Cristalina	Tarjeta PDF	Formula	Si/Al
◆	Zeolita LTA	86-0189	$K_3Na_8H(Al_{12}Si_{12}O_{48})$	1
▮	Zeolita P	80-0699	$Na_{3.552}(Al_{3.6}Si_{12.4}O_{32})(H_2O)_{10.656}$	3,4
⬡	Zeolita ZK-14	84-0698	$Na_{3.68}Al_{3.6}Si_{8.4}O_{24}(H_2O)$	2,3
▼	Cuarzo	85-0794	$SiO_2$	-
●	Zeolita X	38-0237	$Na_2Al_2Si_{2.5}O_9 \cdot 6.2H_2O$	1,3
▲	Nefelina	73-1743	$Na_{2.8}K_6Ca_2Al_{3.8}Si_{4.2}O_{16}$	1,1
■	Zeolita P1	39-0219	$Na_6Al_6Si_{10}O_{32} \cdot 12H_2O$	1,7
●	Zeolita desconocida	31-1271	$1.08Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1.68SiO_2 \cdot 1.8H_2O$	0,8
●	Faujasita Y	26-0893	$K_{69.8}Al_{69.8}Si_{122.2}O_{384}$	1,8
◆	Chabazita	44-0248	$NaAlSiO_4 \cdot xH_2O$	1
●	Sodalita	37-0476	$Na_4Al_3Si_3O_{12}Cl$	1
■	Sodalita	48-0443	$Na_8[AlSiO_4]_6(NO_2)(CO_3)_{0.5}$	1
-	Gismondita*	20-0452	$CaAl_2Si_2O_8 \cdot 4H_2O$	1
-	Zeolita LTB1*	38-0327	$0.95Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3.35SiO_2 \cdot 4.79H_2O$	1,7
-	Filipsita*	24-1046	$Na_{6.4}Al_{6.4}Si_{9.6}O_{32} \cdot 4.6H_2O$	1,5
-	Zeolita desconocida*	40-0101	$Na(AlSiO_4)_6$	1
-	Zeolita desconocida*	28-1035	$Na_2Al_2Si_xO_z \cdot 2H_2O$	-
-	Zeolita desconocida*	42-0216	$Na_6[AlSiO_4]_6 \cdot 4H_2O$	1
-	Hematita*	88-2359	$Fe_2O$	-

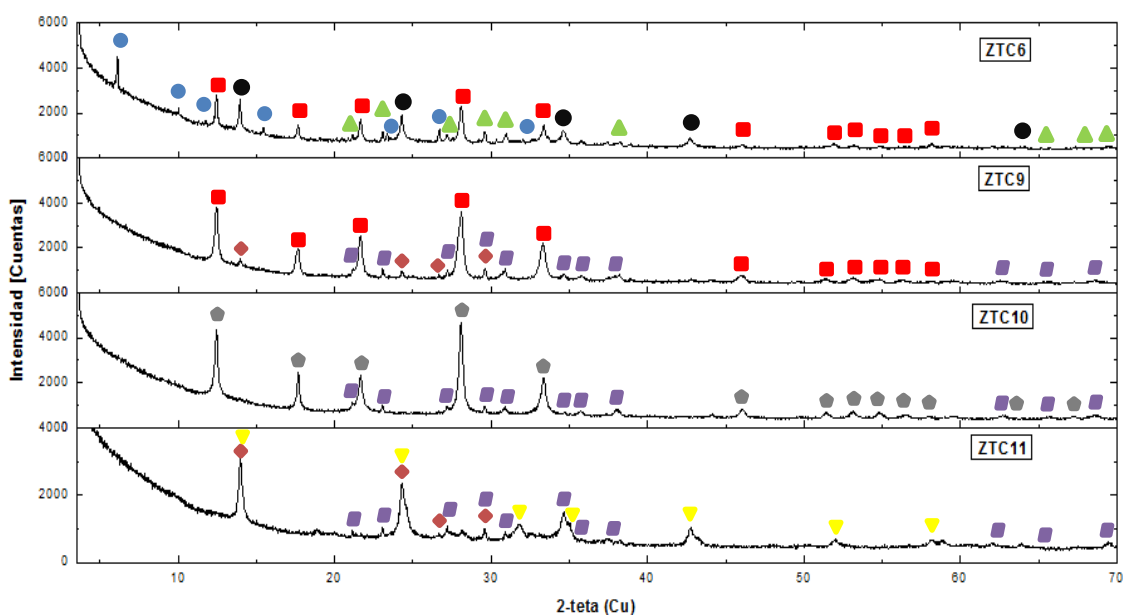
\*Estas fases no fueron representadas dentro de la imagen para facilitar la visualización del perfil ya que las señales correspondientes se solapan entre sí.

Estos resultados muestran que el empleo de plantillas es muy importante para obtener la fase de la Na-P deseada bajo las condiciones de síntesis establecidas, ya que sin la presencia de estas se obtiene una mezcla de diez fases diferentes que van desde zeolitas hasta materiales originales del clinker como la hematita, lo cual genera interferencias al momento de realizar una buena caracterización del material. Este hecho puede ser explicado en el sentido de que la falta de un direccionador de la cristalización junto con la falta de un tiempo de envejecimiento adecuado, impiden la formación de un cristalito específico de una fase determinada y por el contrario producen que haya un desorden en el crudo de reacción sobre el cual crecerán un diverso número de estructuras cuaternarias de varias zeolitas.

Entre el EDTA y el NaF se escogió la síntesis empleando al EDTA (**ZTC6**) como plantilla, ya que se observa en su respectivo cualitativo que la fase de la Na-P se encuentra mejor formada, con fases adicionales que no suponen mayor interferencia y que pueden ser controladas al momento de estudiar otras variables como se hizo en los siguientes ensayos.

**6.6.3 Efecto de la Cantidad de Plantilla Utilizada.** Otro estudio que se realizó fue el de cómo afecta la cantidad de plantilla que se encuentra en el medio a las fases obtenidas, pues se sabe que una mayor cantidad de plantilla restringe más las vacantes que el Al puede ocupar en la estructura y así llevar a la construcción de zeolitas de mayor relación Si/Al<sup>45</sup>. Bajo este principio se realizó este ensayo observando si la Na-P formada en **ZTC6** se lograba mantener al mismo tiempo de que se eliminaban las demás fases adicionales.

**Figura 21.** Comparación de las fases cristalinas de **ZTC6** (0,1 g), **ZTC9** (0,07 g), **ZTC10** (0,05 g) y **ZTC11** (0,02 g).



**Tabla 5.** Información de las fases identificadas en la síntesis con diferente cantidad de plantilla.

Icono	Fase Cristalina	Tarjeta PDF	Formula	Si/Al
●	Zeolita X	38-0237	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{2.5}\text{O}_9 \cdot 6.2\text{H}_2\text{O}$	1,3
▲	Nefelina	74-1718	$\text{KNa}_3\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$	1
■	Zeolita P1	39-0219	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1,7
●	Zeolita desconocida	31-1271	$1.08\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.68\text{SiO}_2 \cdot 1.8\text{H}_2\text{O}$	0,8
◆	Zeolita ZK-14	84-0698	$\text{Na}_{3.68}\text{Al}_{3.6}\text{Si}_{8.4}\text{O}_{24}(\text{H}_2\text{O})$	2,3
▣	Nefelina	73-1743	$\text{Na}_{2.8}\text{K}_6\text{Ca}_2\text{Al}_{3.8}\text{Si}_{4.2}\text{O}_{16}$	1,1
●	Zeolita P1	71-0962	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}(\text{H}_2\text{O})_{12}$	1,7
▼	Zeolita desconocida	42-0216	$\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1

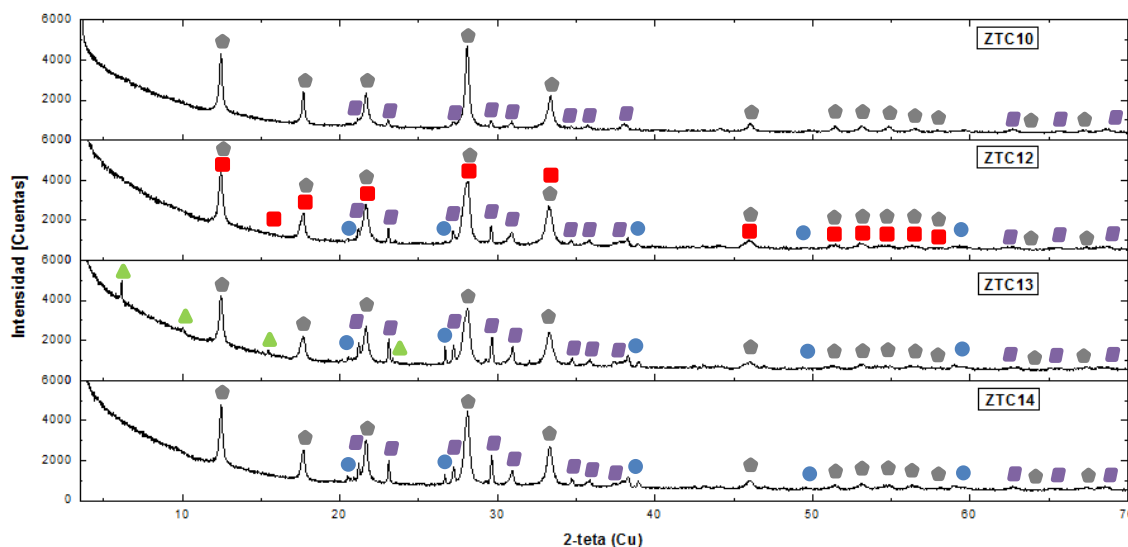
En la **Figura 21** y la **Tabla 5** se muestran los resultados obtenidos en este ensayo dentro de los cuales se puede comprobar como las fases cristalinas van cambiando a medida que la cantidad de EDTA varía.

Es así como inicialmente con 0,1 g del EDTA (**ZTC6**) se puede ver claramente la señal característica de la zeolita X la cual al disminuir dicha cantidad desaparece por completo. Otro aspecto importante dentro de los cualitativos que vale la pena recalcar es como la fase inicial de la Na-P logra mantenerse incluso cuando se trabaja con 0,05 g de EDTA (**ZTC10**), reforzando así la idea de que esta plantilla es la adecuada para construir este tipo de zeolita y que esta cantidad es la mínima necesaria ya que con 0,02 g (**ZTC11**) la fase principal migra de la Na-P a la ZK-14 que es análoga a una chabazita.

Se decidió escoger al sólido **ZTC10** para continuar con el siguiente ensayo debido a que la Na-P formada tiene las señales más intensas en comparación con los otros sólidos, además de que la cantidad de fases adicionales es menor ya que sólo se encontró la presencia de la nefelina.

**6.6.4 Efecto de la Temperatura y la Cantidad de Agua.** Por último se estudió la forma en que la variación de la temperatura de reacción y la cantidad de solvente pueden llegar a afectar el proceso de zeolitización. Al igual que el EDTA, el agua también actúa como plantilla sobre la cual se empieza a construir la estructura zeolítica<sup>46</sup> por lo que una cantidad muy pequeña o muy grande puede llevar a la formación de zeolitas diferentes. Por otra parte la temperatura, como ya se había mencionado, suele ser mayor a 120 °C cuando se desea sintetizar zeolitas con alto contenido de Si. En la **Figura 22** y la **Tabla 6** se muestran los resultados asociados con este ensayo:

**Figura 22.** Comparación de las fases cristalinas de **ZTC10** (200 °C, 20 mL), **ZTC12** (100 °C, 10 mL), **ZTC13** (100 °C, 20 mL) y **ZTC14** (100 °C, 40 mL).



**Tabla 6.** Información de las fases identificadas en la síntesis a diferente temperatura y cantidad de agua.

Icono	Fase Cristalina	Tarjeta PDF	Formula	Si/Al
⬠	Zeolita P1	71-0962	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}(\text{H}_2\text{O})_{12}$	1,7
▣	Nefelina	73-1743	$\text{Na}_{2,8}\text{K}_6\text{Ca}_2\text{Al}_{3,8}\text{Si}_{4,2}\text{O}_{16}$	1,1
■	Gobbinsita	80-3853	$(\text{Na}_{4,68}\text{Ca}_{1,64})(\text{Al}_{5,65}\text{Si}_{10,35}\text{O}_{32})9,6\text{H}_2\text{O}$	1,8
●	Cuarzo	85-0794	$\text{SiO}_2$	-
▲	Faujasita X	70-4281	$\text{Na}_{87,30}(\text{Al}_{88}\text{Si}_{104}\text{O}_{384})(\text{H}_2\text{O})_{32,64}$	1,2
-	Filipsita*	73-1419	$\text{Na}_4\text{KAl}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32}(\text{H}_2\text{O})_{10}$	2,2
-	Sodalita*	71-5356	$\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})$	1

\*Estas fases no fueron representadas dentro de la imagen para facilitar la visualización del perfil ya que las señales correspondientes se solapan entre sí.

Es interesante observar en estos resultados como a pesar de que se ha disminuido la temperatura a la mitad y que la cantidad de agua llegó a ser la

mitad o el doble de la inicial, la fase correspondiente a la Na-P se mantiene como la principal en todos los perfiles. Para **ZTC12** se detectó la formación de la sodalita la cual no se muestra en la **Figura 22** y también de la gobbinsita, que es una zeolita que posee el mismo armazón que la gismondita. En el caso de **ZTC13** ocurrió la formación de las zeolitas faujasita X y filipsita, esta última también presente en **ZTC14**.

Estos resultados permiten concluir que es el EDTA el que dirige la síntesis hacia la formación de la Na-P disminuyendo los posibles efectos que tendrían la temperatura y el agua en el caso de que no estuviera presente esta plantilla.

Adicional a los resultados cualitativos, también se realizó un análisis cuantitativo de las fases encontradas en **ZTC12** ya que es el sólido que mejor reproduce la fase de Na-P obtenida en **ZTC10**. Este análisis se realizó mediante el refinamiento por el método de Rietveld del perfil observado agregando a la muestra una cantidad conocida de un estándar interno (*Aluminum oxide, Corundum,  $\alpha$ -phase*) correspondiente al 20% y empleando el software Riqas. Los resultados se muestran en la **Tabla 7**:

**Tabla 7.** Resultados del análisis cuantitativo de **ZTC12**.

	<b>Fase</b>	<b>Nombre</b>	<b>Cuantitativo</b>
<b>Cristalinos</b>	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}(\text{H}_2\text{O})_{12}$	Na-P	37,8%
	$\text{Na}_{2.8}\text{K}_6\text{Ca}_2\text{Al}_{3.8}\text{Si}_{4.2}\text{O}_{16}$	Nefelina	12,3%
	$(\text{Na}_{4.68}\text{Ca}_{1.64})(\text{Al}_{5.65}\text{Si}_{10.35}\text{O}_{32})9.6\text{H}_2\text{O}$	Gobbinsita	11,9%
	$\text{SiO}_2$	Cuarzo	1,0%
	$\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})$	Sodalita	0,6%
<b>Total Cristalinos</b>			63,6%
<b>Total Amorfos y Otros</b>			36,4%

Estos resultados permiten corroborar la existencia de la zeolita Na-P como la fase más abundante en el sólido, su concentración llega a ser incluso tres veces mayor que la nefelina y la gobbinsita. Interferencias como el cuarzo y la sodalita no suponen un mayor problema ya que no superan el 1% en el sólido, y en el caso del material amorfo, éste puede deberse a la presencia de algunas fases residuales originales del clinker.

Finalizados estos estudios se decidió emplear las condiciones de síntesis del sólido **ZTC12** para sintetizar la zeolita Na-P que fue utilizada en los cultivos de *L. sativa*.

## **6.7 EMPLEO DE LA ZEOLITA Na-P EN CULTIVOS DE *L. sativa***

Durante dos meses se cultivaron plantas de *L. sativa* de la clase *longifolia* de los cuales se realizaron análisis cualitativos sobre el aspecto y la velocidad del crecimiento de estas plantas, así como también se cuantificó el contenido de algunos minerales presentes y se determinó si la zeolita Na-P es apropiada en la remoción de un pesticida empleado comercialmente como el Dithane™ M-45 en su presentación de polvo mojable. Los resultados se muestran a continuación.

**6.7.1 Análisis Cualitativo del Crecimiento de las Plantas de *L. sativa*.** Al principio los cultivos empezaron a mostrar sus primeros brotes de las semillas o plantulas durante la primera semana; para los códigos **T53**, **T50**, **T33** y **T30** dicho brote se observó al cuarto día, mientras que para **T00** se tuvo que esperar hasta el quinto. Transcurridos 11 días las hojas ya habían crecido lo suficiente como para dar paso a la salida de una tercera hoja.

Una vez culminada la segunda semana se evidenció una diferencia bastante considerable en el crecimiento de las plantas de cada cultivo, ya que se necesitaron 18 días para poder apreciar la salida de una cuarta hoja en los cultivos **T53** y **T33**, 24 días para **T50** y **T30**, y hasta 32 días para **T00**, aunque en ésta no ocurrió en todas sus plantas. En el día 30 los cultivos **T53** y **T33** ya tenían su quinta hoja, **T50** y **T30** la obtuvieron al día 34, y finalmente se necesitaron 40 días para que **T00** tuviera su quinta hoja, tiempo en el cual los cultivos **T53** y **T33** ya tenían sus primeros brotes de una sexta hoja.

Estas diferencias en el crecimiento de las plantas indican como la combinación entre la zeolita y la gallinaza trabaja como un buen fertilizante para las plantas acelerando su proceso de maduración, ésto debido a que la zeolita permite que la planta pueda disponer por mucho más tiempo los nutrientes que el medio tiene para proveerle y la gallinaza funciona como un dosificante que le provee a las plantas muchos de los nutrientes necesarios para que puedan subsistir y crecer mucho más rápido.

Otro factor importante que indica la importancia de combinar la zeolita con la gallinaza es que ambas permiten que la cantidad de semillas que germinan sea mayor, pues se observó en ellas que hay una gran cantidad de plántulas germinadas en los cultivos **T53**, **T50**, **T33** y **T30** a comparación de la mediana cantidad mostrada para **T00**. Se pudo apreciar que este comportamiento se mantiene a lo largo de los dos meses que duraron los cultivos.

A continuación se muestra un registro fotográfico sobre el avance del crecimiento de cada uno de los cultivos, cada foto fue tomada con 15 días de diferencia siendo A la foto tomada luego de la primera semana de sembradas, B a las 3 semanas, C a las 5 semanas y D a las 7 semanas:

**Figura 23.** Avance del cultivo **T53** durante los dos meses. (5% **ZTP12** y 3% gallinaza).



**Figura 24.** Avance del Cultivo T33 durante los dos meses. (3% ZTP12 y 3% gallinaza).



**Figura 25.** Avance del cultivo **T50** durante los dos meses. (5% **ZTP12** y 0% gallinaza).



**Figura 26.** Avance del cultivo **T30** durante los dos meses. (3% **ZTP12** y 0% gallinaza).

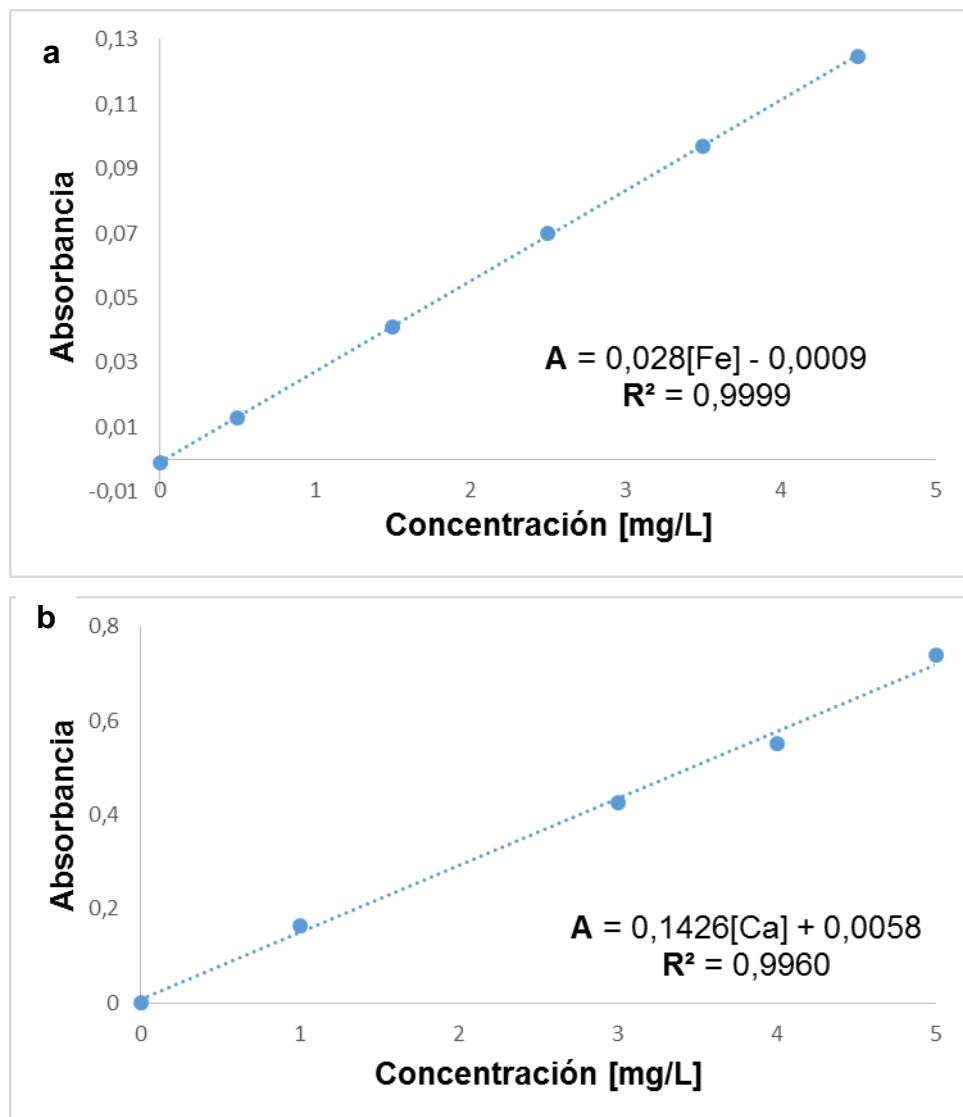


**Figura 27.** Avance del cultivo **T00** durante los dos meses. (0% **ZTP12** y 0% gallinaza).



**6.7.2 Cuantificación de Fe y Ca.** Luego de los primeros 15 días de cultivo se retiró una parte de las plantas para determinarles el contenido de algunos minerales importantes como lo son el Fe y el Ca. Las curvas de calibración para el Fe y el Ca se muestran en la **Figura 28**:

**Figura 28.** Curvas de calibración para **a**: los patrones de Fe y **b**: los patrones de Ca.



Con base en estas curvas se calculó el contenido porcentual de estos dos elementos tanto en la planta completa como en sus hojas y tallo junto con la raíz por separado para analizar cómo se distribuyen dichos minerales a lo largo de la planta. Así estos resultados se muestran en la **Tabla 8**:

**Tabla 8.** Contenido de Fe y Ca en las plantas de *L. sativa*.

Muestra	%Fe*	%Ca*
T00	2,40	5,70
Hojas	0,65	2,60
Tallo + Raíz	1,71	3,19
T30	4,13	6,77
Hojas	0,69	2,43
Tallo + Raíz	3,47	4,32
T33	4,88	9,57
Hojas	1,63	3,35
Tallo + Raíz	3,22	6,16
T50	7,89	10,24
Hojas	3,31	4,30
Tallo + Raíz	4,58	5,87
T53	9,27	19,60
Hojas	1,52	3,96
Tallo + Raíz	7,78	15,69

\*Los porcentajes fueron normalizados en un factor de 1000 para poder comparar mejor los resultados.

De acuerdo a lo registrado en la tabla anterior se pueden detectar dos comportamientos importantes, el primero es que a medida que aumenta la cantidad de zeolita los porcentajes tanto de Fe como de Ca aumentan, siendo esto aún mayor cuando se combina la zeolita con gallinaza, y segundo que

invariablemente la raíz y el tallo son las partes de la planta en donde se almacena la mayor cantidad de estos elementos.

La primera observación puede explicarse debido a que la zeolita permite que los nutrientes disponibles en el medio provenientes del tamo o del agua suministrada sean más aprovechados por las plantas debido a que liberan lentamente estos compuestos gracias a que es capaz de adsorberlos y retenerlos en su estructura hasta que pasan a ser absorbidos por la planta. Por su parte la gallinaza refuerza en gran medida este suministro de nutrientes ya que contiene todos los nutrientes básicos que requieren las plantas para crecer, especialmente porque es un compuesto rico en N, P y C<sup>47</sup>.

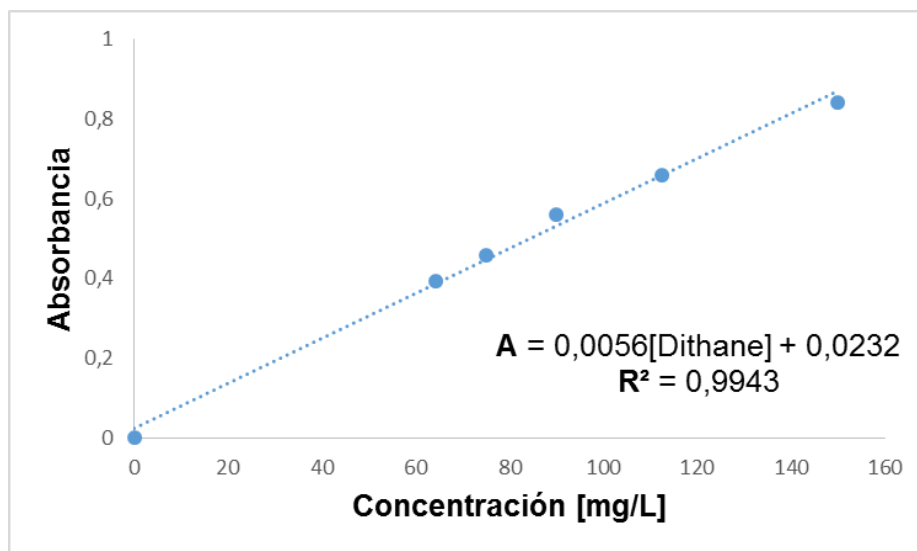
Con respecto a la segunda observación las plantas son capaces de subsistir gracias a la rizósfera que las rodea, es por ello que las raíces juegan un papel importante en todo su ciclo vital ya que son la parte de la planta que se encarga de tomar todos los nutrientes necesarios del suelo, para luego distribuirlos a través del tallo por todo su organismo hasta llegar a las hojas. Así, a medida que la planta crece también lo hacen sus raíces de modo que puedan llegar a una mayor profundidad donde puedan tomar más nutrientes.

**6.7.3 Caracterización y Cuantificación del Mancozeb en las Plantas y en el Tamo de Arroz.** Una vez culminados los dos meses de cultivo y pasados los 5 días de aplicación del fungicida se decidió cuantificar su contenido dentro de las plantas y en el tamo de arroz.

Inicialmente se realizó un barrido por UV-Vis de una muestra diluida del Dithane™ M-45 en el cual se determinó que a 279 nm es la longitud de onda a la cual este pesticida absorbe radiación. Con esta longitud de onda se realizó

una curva de calibración de las soluciones patrón que se observa en la **Figura 29** y en la **Tabla 9** se muestra la cantidad del fungicida presente en las plantas y en el tamo de arroz:

**Figura 29.** Curva de calibración de los patrones del Dithane™ M-45.



**Tabla 9.** Contenido de Dithane™ M-45 en la planta y en el tamo de arroz.

PLANTA		
Muestra		%Fungicida
T00	Hojas	6,09
	Tallo + Raíz	4,93
T30	Hojas	3,63
	Tallo + Raíz	3,69
T33	Hojas	2,47
	Tallo + Raíz	3,64
T50	Hojas	2,40
	Tallo + Raíz	3,49
T53	Hojas	2,30
	Tallo + Raíz	4,65

**Continuación Tabla 9.**

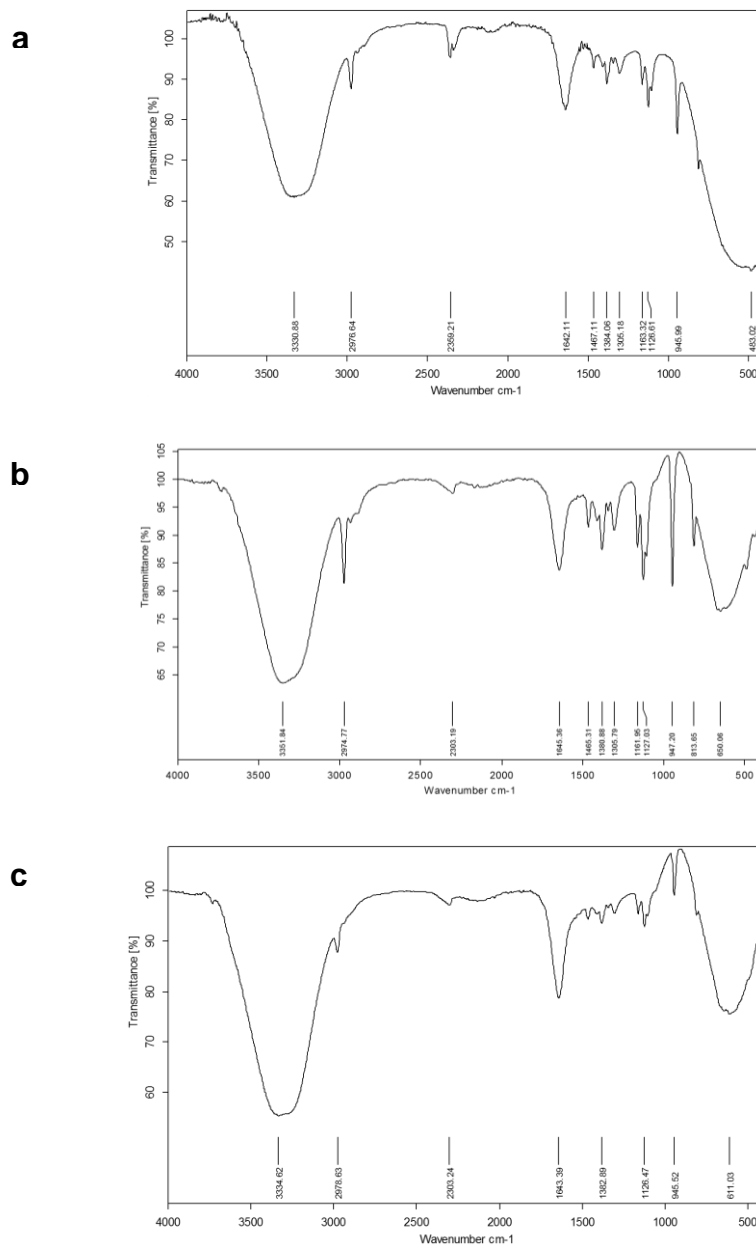
<b>TAMO DE ARROZ</b>	
<b>Muestra</b>	<b>%Fungicida</b>
T00	0,48%
T30	0,54%
T33	0,52%
T50	0,53%
T53	0,67%

Es interesante ver dentro de la tabla la forma en la que va cambiando el contenido del pesticida en la planta a medida que aumenta la cantidad de zeolita. En principio los cultivos que no contenían ni gallinaza ni zeolita registraron los porcentajes más altos tanto en hojas como en los tallos y raíces, mientras que con la zeolita dichos valores empezaron a disminuir.

En los cultivos que contenían zeolita se puede detallar como el porcentaje de Dithane™ M-45 va disminuyendo en las hojas pero aumenta en el tallo y las raíces a medida que aumenta el contenido de material zeolítico y de gallinaza, dando a entender que existe alguna especie de mecanismo dentro de la planta que se favorece con la presencia de la zeolita en el cual el contaminante prefiere acumularse más en las raíces que en las hojas. Otro factor que permite reforzar la idea anterior es que el porcentaje del contaminante en el tamo de arroz aumenta cuando se tiene una mayor cantidad de zeolita y gallinaza en el medio; sin embargo, el hecho de que estos porcentajes en el tamo de arroz sean menores al 1% en todos los tipos de cultivo indica que el tamo de arroz no es un buen absorbente del pesticida, y por lo tanto éste debe pasar a través del material como si no existiera un filtro que lo retenga.

Además de cuantificar la cantidad de fungicida en las plantas también se caracterizó el mismo por medio de espectroscopia de IR; los espectros del pesticida concentrado y de uno de los extractos realizados a las plantas se muestran en la **Figura 30**. Los espectros de IR obtenidos para los otros cultivos trabajados se encuentran en el **Anexo B**.

**Figura 30.** Espectros IR de **a:** Dithane™ M-45 en solución, **b:** Extracto hojas T50 y **c:** Extracto tallos + raíces T50.



En la **Tabla 10** se muestran las bandas más representativas de estos espectros:

**Tabla 10.** Señales importantes en los espectros IR.

Muestra	$\nu\text{C-H}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\nu\text{C-N}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\nu\text{N-H}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\nu\text{C-S}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
Dithane™ M-45	2976,64	1467,11	1384,06	945,99
T50 Hojas	2974,77	1465,31	1380,88	947,20
T50 Tallo + Raíz	2988,63	-	1382,89	945,52

Se logran explicar la mayoría de bandas observadas correspondientes a los grupos principales del mancozeb. Sin embargo, el hecho de que las muestras estuvieran diluidas en agua dificulta el reconocimiento de otras señales importantes debido al solapamiento de ellas con las bandas del  $\text{H}_2\text{O}$ , como lo son la banda de N-H característica de las aminas secundarias en el rango de los  $3500\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ , o la banda del carbonilo (C=O) perteneciente al lignosulfonato de calcio en el rango de  $1800\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ , finalmente la señal perteneciente a la vibración S-M que ocurre tanto con el  $\text{Zn}^{2+}$  y el  $\text{Mn}^{2+}$  que se espera aparezcan en el rango de los  $800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ . El hecho de que la banda de la vibración C-S sea tan aguda y no presente desdoblamiento alguno es un fuerte indicativo de la coordinación bidentada del ligando etilenbisditiocarbamato<sup>48</sup>.

Finalmente para corroborar que el pesticida también fue acumulado en el tamo de arroz se realizó un análisis elemental por FRX de una muestra del tamo de arroz de cada uno de los cultivos. Los resultados se muestran a continuación:

**Tabla 11.** Concentración de los elementos más representativos del Dithane™ M-45 en el tamo de arroz.

<b>Muestra</b>	<b>%Ca</b>	<b>%Mn</b>	<b>%S</b>	<b>%Zn</b>
Blanco	0,56%	0,09%	0,09%	0,01%
T00	1,07%	0,36%	0,19%	0,07%
T30	0,78%	0,43%	0,20%	0,07%
T33	0,92%	0,27%	0,27%	0,05%
T50	0,77%	0,28%	0,20%	0,05%
T53	0,87%	0,31%	0,25%	0,05%

Con estos resultados se logra corroborar la presencia del pesticida en todas las muestras de tamo analizadas ya que el porcentaje de todos los elementos de interés aumenta con respecto al blanco de estudio; estos elementos son el Ca perteneciente al lignosulfonato de calcio, el Mn y el Zn del mancozeb y el S que se encuentra en ambos componentes.

## 7. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se logró establecer que en el proceso de zeolitización del clinker a zeolita Na-P por fusión alcalina, la plantilla de EDTA influye en la formación y distribución de las fases cristalinas obtenidas bajo medios de hidratación, tiempos de envejecimiento y reacción.

En el crecimiento de *L. sativa* bajo condiciones hidropónicas sobre tamo de arroz, permite al clinker zeolitizado comportarse como un liberador controlado de nutrientes provenientes de la gallinaza, además de concentrar el pesticida en la raíz de las plantas evitando su liberación directa en las agua de desecho de los cultivos.

## 8. RECOMEDACIONES

Estudiar en futuras investigaciones el impacto de los materiales zeolíticos de tipo Na-P en cultivos de campo de *L. sativa* y/u otros alimentos productos de la agricultura.

Reproducir los ensayos de aplicación del material zeolítico realizados en este proyecto sobre cultivos a una escala mayor, en condiciones que se trabajan normalmente en el sector agrícola como en los campos o en fincas.

## 9. DIVULGACIÓN DE RESULTADOS

Los resultados parciales de esta investigación fueron presentados en el IX Congreso de ciencias, tecnología e innovación química QUIMICUBA'2015, con el trabajo titulado "**TRANSFORMACIÓN ALCALINA A ZEOLITAS TIPO Na-P. DEL CLINKER NATURAL DEL CERREJÓN, LA GUAJIRA, COLOMBIA**" en la modalidad de presentación de poster realizado en octubre de 2015. El certificado de participación en este congreso se presenta en el **Anexo C**.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS. Generalidades: Plaguicidas. [En Línea] [Consultada: Noviembre 15 de 2014] Disponible en Internet:  
[http://sisbib.unmsm.edu.pe/bibvirtualdata/tesis/salud/milla\\_c\\_o/generalidades.pdf](http://sisbib.unmsm.edu.pe/bibvirtualdata/tesis/salud/milla_c_o/generalidades.pdf), 1-15.
2. ONYEAMA, H; OEHME, F. A literature review of paraquat toxicity. En: Vet. Human Toxicol, 1984, Vol. 26, p. 494-502.
3. BISMUTH, C., et al. Prognosis and treatment of paraquat poisoning: a review of 28 cases. En: Journal of Toxicology: Clinical Toxicology, 1982, vol. 19, no 5, p. 461-474.
4. COLOMBIA. INSTITUTO NACIONAL DE SALUD. Protocolo de Vigilancia y Control de Intoxicación Aguda por Plaguicidas.
5. WEITKAMP, Jens. Zeolites and catalysis. En: Solid State Ionics, 2000, vol. 131, no 1, p. 175-188.
6. SMART. Lesley, MOORE, Elaine. Solid State Chemistry. Taylor & Francis. 3rd Edition. 2005, 322-363.
7. BOSCH, Pedro. SCHIFTER, Isaac. La Zeolita: una Piedra que Hierve. Fondo de Cultura Económica. México, 1997.
8. NORUEGA. UNIVERSIDAD DE OSLO. Porous Materials. [En Línea] [Consultada: Julio 21 de 2015] Disponible en Internet:  
<http://www.uio.no/studier/emner/matnat/kjemi/KJM5100/h06/undervisningsmateriale/>.
9. BRECK, D. W.; EVERSOLE, W. G.; MILTON, R. M. New synthetic crystalline zeolites. En: Journal of the American Chemical Society, 1956, vol. 78, no 10, p. 2338-2339.

- 10.** FISCHER, K.; SCHRAMM, VOLKER. Crystal structure of gismondite, a detailed refinement. En: American Chemical Society, Advances in Chemistry Series, 1971, vol. 101, p. 508-516.
- 11.** ESTADOS UNIDOS. INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION. Gismondite. Database of Zeolite Structures [En Línea] [Consultada: Diciembre 17 de 2015] Disponible en Internet: [http://izasc.biw.kuleuven.be/fmi/xsl/IZA-SC/ftc\\_fw.xsl?-db=Atlas\\_main&-lay=fw&-max=25&STC=GIS&-find](http://izasc.biw.kuleuven.be/fmi/xsl/IZA-SC/ftc_fw.xsl?-db=Atlas_main&-lay=fw&-max=25&STC=GIS&-find).
- 12.** BAERLOCHER, Ch; MEIER, W. M. The crystal structure of synthetic zeolite Na-P 1, an isotype of gismondine. En: Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, 1972, vol. 135, no 1-6, p. 339-354.
- 13.** HANSEN, S.; HÅKANSSON, U.; FÄLTH, L. Structure of synthetic zeolite Na-P2. En: Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications, 1990, vol. 46, no 8, p. 1361-1362.
- 14.** SAFAEIKATOULI, M., et al. The effect of dietary silicate minerals supplementation on apparent ileal digestibility of energy and protein in broiler chickens. En: Int. J. Agric. Biol, 2012, vol. 14, p. 299-302.
- 15.** LI, Zh. Use of surfactant-modified zeolite as fertilizer carriers to control nitrate release. En: Microporous and Mesoporous Materials, 2003, vol. 61, no 1, p. 181-188.
- 16.** GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ, Rosa M., et al. Occurrence of fungicide and insecticide residues in trade samples of leafy vegetables. En: Food Chemistry, 2008, vol. 107, no 3, p. 1342-1347.
- 17.** UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE. National Nutrient Database for Standard Reference Release 27 [En Línea] [Consultada: Julio 16 de 2015] Disponible en Internet: <http://ndb.nal.usda.gov/ndb/foods/show/3035?fgcd=Vegetables+and+Vegetable+Products&manu=&facet=&format=&count=&max=35&offset=&sort=&qlookup=Lettuce%2C+iceberg+%28includes+crisphead+types%29%2C+raw>.

- 18.** ESTADOS UNIDOS. THE OLD FARMER'S ALMANAC. Lettuce. [En Línea] [Consultada: Julio 16 de 2015] Disponible en Internet: <http://www.almanac.com/plant/lettuce>.
- 19.** DAVIS, R. Michael, et al. (ed.). Compendium of lettuce diseases. MN., USA: APS press, 1997.
- 20.** OVIEDO VILLAMIZAR, Jenny Andrea; HENAO MARTINEZ, José Antonio; RIOS REYES, Carlos Alberto. A comparative study on conversion of industrial coal by-products in low SiO<sub>2</sub> zeolite of faujasite type. En: Dyna, 2012, vol. 79, no 176, p. 105-114.
- 21.** CUNDY, Colin S.; COX, Paul A. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. En: Microporous and Mesoporous Materials, 2005, vol. 82, no 1, p. 1-78.
- 22.** CUNDY, Colin S.; COX, Paul A. The hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest days to the present time. En: Chemical Reviews, 2003, vol. 103, no 3, p. 663-702.
- 23.** COX, P.A. Inorganic Chemistry. Taylor & Francis, 2nd Edition, 2003, p. 46-49.
- 24.** LYMIAN, R. M.; VOLKMER, J. E. Pyrophoricity (Spontaneous combustion) of Powder River Basin coals. Considerations for methane development, En: CO AL REPORT CR, 2001, vol 1, no 1, p. 1-3.
- 25.** HEFFERN, Edward L., et al. Geochronology of clinker and implications for evolution of the Powder River Basin landscape, Wyoming and Montana. En: Reviews in Engineering Geology, 2007, vol. 18, p. 155-175.
- 26.** QUINTERO, J. A., et al. Spontaneous combustion of the upper paleocene Cerrejón formation coal and generation of clinker in la Guajira peninsula (Caribbean region of Colombia). En: International Journal of Coal Geology, 2009, vol. 80, no 3, p. 196-210.

- 27.** WARE, G. Pesticides. Theory and application. W. H. Freeman & Co. San Francisco, USA, 1983.
- 28.** CARLSON, GERALD A., et al. Pesticides and pest management. En: Agricultural and environmental resource economics. 1993, p. 268-318.
- 29.** MELILLO, O.; MIGUEL, S.; ELIZANDRO NIETO, Ernesto. Determinación del fungicida mancozeb y su metabolito etilentiourea en plantas de arroz utilizando técnicas radiotrazadoras. 1992. Tesis Doctoral. Universidad de Panamá. Facultad de Ciencias Naturales y Exactas.
- 30.** UNIVERSITY OF HERTFORDSHIRE. Mancozeb. Pesticide Properties DataBase [En Línea]. 2015 [Consultada: Diciembre 17 de 2015] Disponible en internet: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/es/Reports/424.htm#none>.
- 31.** HAIBA, Atef AA, et al. The mutagenic effects of insecticide telliton and fungicide dithane M-45 on meiotic cells and seed storage proteins of Vicia faba. En: J. Am. Sci, 2010, vol. 6, p. 456-462.
- 32.** BELPOGGI, Fiorella, et al. Results of Long-Term Experimental Studies on the Carcinogenicity of Ethylene-bis-Dithiocarbamate (Mancozeb) in Rats. En: Annals of the New York Academy of Sciences, 2002, vol. 982, no 1, p. 123-136.
- 33.** CALVIELLO, Gabriella, et al. DNA damage and apoptosis induction by the pesticide Mancozeb in rat cells: involvement of the oxidative mechanism. En: Toxicology and applied pharmacology, 2006, vol. 211, no 2, p. 87-96.
- 34.** BISSON, Marjolaine; HONTELA, Alice. Cytotoxic and endocrine-disrupting potential of atrazine, diazinon, endosulfan, and mancozeb in adrenocortical steroidogenic cells of rainbow trout exposed in vitro. En: Toxicology and Applied Pharmacology, 2002, vol. 180, no 2, p. 110-117.
- 35.** DE LUCAS, Antonio, et al. Synthesis of 13X zeolite from calcined kaolins and sodium silicate for use in detergents. En: Industrial & engineering chemistry research, 1992, vol. 31, no 9, p. 2134-2140.

- 36.** COSTA, Enrique, et al. Synthesis of 4A zeolite from calcined kaolins for use in detergents. *Industrial & engineering chemistry research*, 1988, vol. 27, no 7, p. 1291-1296.
- 37.** SHIH, Wei-Heng; CHANG, Hsiao-Lan. Conversion of fly ash into zeolites for ion-exchange applications. En: *Materials Letters*, 1996, vol. 28, no 4, p. 263-268.
- 38.** RIOS, C. y WILLIAMS, C.D. Synthesis of zeolitic materials from natural clinker: A new alternative for recycling coal combustion by-products. En: *Fuel*, vol. 87, no 12, September 2008, 2482-2492.
- 39.** SANDOVAL RINCÓN, Mónica Viviana. Estudio del proceso de zeolitización del clinker natural del Cerrejón, Guajira. Trabajo de grado Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. 2008. 100 p.
- 40.** OVIEDO VILLAMIZAR, Jenny Andrea. Síntesis y caracterización de zeolitas tipo faujasita a partir de subproductos de la combustión del carbón por el método de fusión alcalina. Trabajo de grado Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. 2010. 93 p.
- 41.** VALDIVIESO NIÑO, Iván Felipe. Síntesis de zeolita LTA a partir de clinker natural de “El Cerrejón” (la Guajira – Colombia) y aluminio post consumo. Trabajo de grado Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. 2013. 102 p.
- 42.** WALCARIUS, A.; MOUCHOTTE, R. Efficient in vitro paraquat removal via irreversible immobilization into zeolite particles. En: *Archives of environmental contamination and toxicology*, 2004, vol. 46, no 1, p. 135-140.
- 43.** IBRAHIM, Khalil M.; JBARA, Haneen A. Removal of paraquat from synthetic wastewater using phillipsite–faujasite tuff from Jordan. En: *Journal of hazardous materials*, 2009, vol. 163, no 1, p. 82-86.

- 44.** COOPER, Emily R., et al. Ionic liquids and eutectic mixtures as solvent and template in synthesis of zeolite analogues. En: Nature, 2004, vol. 430, no 7003, p. 1012-1016.
- 45.** WANG, Yu, et al. The Influence of short-chain tetraalkylammonium cations on the recrystallization of magadiite into zeolites. En: Microporous and Mesoporous Materials, 2010, vol. 135, no 1, p. 143-148.
- 46.** XIAO, FENG Fang-Xia DOU Tao; JING-HUI, Yong-Zhuang CAO. EFFECT OF SOLVENT ON ZEOLITE SYNTHESIS. En: Journal of Natural Gas Chemistry, 1996, vol. 5, no 4, p. 351-356.
- 47.** LOAIZA, Nestor Luis Rosales, et al. Gallinaza: un residual avícola como fuente alternativa de nutrientes para producción de biomasa microalgal. En: Revista Colombiana de Biotecnología, 2007, vol. 9, no 1, p. 41-48.
- 48.** MANOHAR, Arumugam; RAMALINGAM, Kuppukannu; KARPAGAVEL, Kottamalai. Mixed ligand complexes involving Bis (dithiocarbamate) Nickel (II) and Phosphorus donors: Synthesis, Spectral, Thermal studies and BVS investigations. En: Int. J. ChemTech Res, 2012, vol. 4, p. 1383-1391.

## BIBLIOGRAFÍA

BAERLOCHER, Ch; MEIER, W. M. The crystal structure of synthetic zeolite Na-P 1, an isotype of gismondine. En: Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, 1972, vol. 135, no 1-6, p. 339-354.

BELPOGGI, Fiorella, et al. Results of Long-Term Experimental Studies on the Carcinogenicity of Ethylene-bis-Dithiocarbamate (Mancozeb) in Rats. En: Annals of the New York Academy of Sciences, 2002, vol. 982, no 1, p. 123-136.

BISMUTH, C., et al. Prognosis and treatment of paraquat poisoning: a review of 28 cases. En: Journal of Toxicology: Clinical Toxicology, 1982, vol. 19, no 5, p. 461-474.

BISSON, Marjolaine; HONTELA, Alice. Cytotoxic and endocrine-disrupting potential of atrazine, diazinon, endosulfan, and mancozeb in adrenocortical steroidogenic cells of rainbow trout exposed in vitro. En: Toxicology and Applied Pharmacology, 2002, vol. 180, no 2, p. 110-117.

BOSCH, Pedro. SCHIFTER, Isaac. La Zeolita: una Piedra que Hierve. Fondo de Cultura Económica. México, 1997.

BRECK, D. W.; EVERSOLE, W. G.; MILTON, R. M. New synthetic crystalline zeolites. En: Journal of the American Chemical Society, 1956, vol. 78, no 10, p. 2338-2339.

CALVIELLO, Gabriella, et al. DNA damage and apoptosis induction by the pesticide Mancozeb in rat cells: involvement of the oxidative mechanism. En: Toxicology and applied pharmacology, 2006, vol. 211, no 2, p. 87-96.

CARLSON, GERALD A., et al. Pesticides and pest management. En: Agricultural and environmental resource economics. 1993, p. 268-318.

COLOMBIA. INSTITUTO NACIONAL DE SALUD. Protocolo de Vigilancia y Control de Intoxicación Aguda por Plaguicidas.

COOPER, Emily R., et al. Ionic liquids and eutectic mixtures as solvent and template in synthesis of zeolite analogues. En: Nature, 2004, vol. 430, no 7003, p. 1012-1016.

COSTA, Enrique, et al. Synthesis of 4A zeolite from calcined kaolins for use in detergents. Industrial & engineering chemistry research, 1988, vol. 27, no 7, p. 1291-1296.

COX, P.A. Inorganic Chemistry. Taylor & Francis, 2nd Edition, 2003, p. 46-49.

CUNDY, Colin S.; COX, Paul A. The hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest days to the present time. En: Chemical Reviews, 2003, vol. 103, no 3, p. 663-702.

CUNDY, Colin S.; COX, Paul A. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. En: Microporous and Mesoporous Materials, 2005, vol. 82, no 1, p. 1-78.

DAVIS, R. Michael, et al. (ed.). Compendium of lettuce diseases. MN,, USA: APS press, 1997.

DE LUCAS, Antonio, et al. Synthesis of 13X zeolite from calcined kaolins and sodium silicate for use in detergents. En: Industrial & engineering chemistry research, 1992, vol. 31, no 9, p. 2134-2140.

ESTADOS UNIDOS. INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION. Gismondite. Database of Zeolite Structures [En Línea] [Consultada: Diciembre 17 de 2015] Disponible en Internet: [http://izasc.biw.kuleuven.be/fmi/xsl/IZA-SC/ftc\\_fw.xsl?-db=Atlas\\_main&-lay=fw&-max=25&STC=GIS&-find](http://izasc.biw.kuleuven.be/fmi/xsl/IZA-SC/ftc_fw.xsl?-db=Atlas_main&-lay=fw&-max=25&STC=GIS&-find).

ESTADOS UNIDOS. THE OLD FARMER'S ALMANAC. Lettuce. [En Línea] [Consultada: Julio 16 de 2015] Disponible en Internet: <http://www.almanac.com/plant/lettuce>.

FISCHER, K.; SCHRAMM, VOLKER. Crystal structure of gismondite, a detailed refinement. En: American Chemical Society, Advances in Chemistry Series, 1971, vol. 101, p. 508-516.

GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ, Rosa M., et al. Occurrence of fungicide and insecticide residues in trade samples of leafy vegetables. En: Food Chemistry, 2008, vol. 107, no 3, p. 1342-1347.

HAIBA, Atef AA, et al. The mutagenic effects of insecticide telliton and fungicide dithane M-45 on meiotic cells and seed storage proteins of *Vicia faba*. En: J. Am. Sci, 2010, vol. 6, p. 456-462.

HANSEN, S.; HÅKANSSON, U.; FÄLTH, L. Structure of synthetic zeolite Na-P2. En: Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications, 1990, vol. 46, no 8, p. 1361-1362.

HEFFERN, Edward L., et al. Geochronology of clinker and implications for evolution of the Powder River Basin landscape, Wyoming and Montana. En: Reviews in Engineering Geology, 2007, vol. 18, p. 155-175.

IBRAHIM, Khalil M.; JBARA, Haneen A. Removal of paraquat from synthetic wastewater using phillipsite–faujasite tuff from Jordan. En: Journal of hazardous materials, 2009, vol. 163, no 1, p. 82-86.

LI, Zh. Use of surfactant-modified zeolite as fertilizer carriers to control nitrate release. En: Microporous and Mesoporous Materials, 2003, vol. 61, no 1, p. 181-188.

LOAIZA, Nestor Luis Rosales, et al. Gallinaza: un residual avícola como fuente alternativa de nutrientes para producción de biomasa microalgal. En: Revista Colombiana de Biotecnología, 2007, vol. 9, no 1, p. 41-48.

LYMIAN, R. M.; VOLKMER, J. E. Pyrophoricity (Spontaneous combustion) of Powder River Basin coals. Considerations for methane development, En: CO AL REPORT CR, 2001, vol 1, no 1, p. 1-3.

MANOHAR, Arumugam; RAMALINGAM, Kuppukannu; KARPAGAVEL, Kottamalai. Mixed ligand complexes involving Bis (dithiocarbamate) Nickel (II) and Phosphorus donors: Synthesis, Spectral, Thermal studies and BVS investigations. En: Int. J. ChemTech Res, 2012, vol. 4, p. 1383-1391.

MELILLO, O.; MIGUEL, S.; ELIZANDRO NIETO, Ernesto. Determinación del fungicida mancozeb y su metabolito etilentiourea en plantas de arroz utilizando técnicas radiotrazadoras. 1992. Tesis Doctoral. Universidad de Panamá. Facultad de Ciencias Naturales y Exactas.

NORUEGA. UNIVERSIDAD DE OSLO. Porous Materials. [En Línea] [Consultada: Julio 21 de 2015] Disponible en Internet: <http://www.uio.no/studier/emner/matnat/kjemi/KJM5100/h06/undervisningsmateriale/>.

ONYEAMA, H; OEHME, F. A literature review of paraquat toxicity. En: Vet. Human Toxicol, 1984, Vol. 26, p. 494-502.

OVIEDO VILLAMIZAR, Jenny Andrea. Síntesis y caracterización de zeolitas tipo faujasita a partir de subproductos de la combustión del carbón por el método de fusión alcalina. Trabajo de grado Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. 2010. 93 p.

OVIEDO VILLAMIZAR, Jenny Andrea; HENAO MARTINEZ, José Antonio; RIOS REYES, Carlos Alberto. A comparative study on conversion of industrial coal by-products in low SiO<sub>2</sub> zeolite of faujasite type. En: Dyna, 2012, vol. 79, no 176, p. 105-114.

PERÚ. UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS. Generalidades: Plaguicidas. [En Línea] [Consultada: Noviembre 15 de 2014] Disponible en Internet:

[http://sisbib.unmsm.edu.pe/bibvirtualdata/tesis/salud/milla\\_c\\_o/generalidades.pdf](http://sisbib.unmsm.edu.pe/bibvirtualdata/tesis/salud/milla_c_o/generalidades.pdf), 1-15.

QUINTERO, J. A., et al. Spontaneous combustion of the upper paleocene Cerrejón formation coal and generation of clinker in la Guajira peninsula (Caribbean region of Colombia). En: International Journal of Coal Geology, 2009, vol. 80, no 3, p. 196-210.

RIOS, C. y WILLIAMS, C.D. Synthesis of zeolitic materials from natural clinker: A new alternative for recycling coal combustion by-products. En: Fuel, vol. 87, no 12, September 2008, 2482-2492.

SAFAEIKATOULI, M., et al. The effect of dietary silicate minerals supplementation on apparent ileal digestibility of energy and protein in broiler chickens. En: Int. J. Agric. Biol, 2012, vol. 14, p. 299-302.

SANDOVAL RINCÓN, Mónica Viviana. Estudio del proceso de zeolitización del clinker natural del Cerrejón, Guajira. Trabajo de grado Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. 2008. 100 p.

SHIH, Wei-Heng; CHANG, Hsiao-Lan. Conversion of fly ash into zeolites for ion-exchange applications. En: Materials Letters, 1996, vol. 28, no 4, p. 263-268.

SMART. Lesley, MOORE, Elaine. Solid State Chemistry. Taylor & Francis. 3rd Edition. 2005, p. 322-363.

UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE. National Nutrient Database for Standard Reference Release 27 [En Línea] [Consultada: Julio 16 de 2015] Disponible en Internet: <http://ndb.nal.usda.gov/ndb/foods/show/3035?fgcd=Vegetables+and+Vegetable+Products&manu=&facet=&format=&count=&max=35&offset=&sort=&qlookup=Lettuce%2C+iceberg+%28includes+crisphead+types%29%2C+raw>.

UNIVERSITY OF HERTFORDSHIRE. Mancozeb. Pesticide Properties DataBase [En Línea]. 2015 [Consultada: Diciembre 17 de 2015] Disponible en internet: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/es/Reports/424.htm#none>.

VALDIVIESO NIÑO, Iván Felipe. Síntesis de zeolita LTA a partir de clinker natural de “El Cerrejón” (la Guajira – Colombia) y aluminio post consumo. Trabajo de grado Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. 2013. 102 p.

WALCARIUS, A.; MOUCHOTTE, R. Efficient in vitro paraquat removal via irreversible immobilization into zeolite particles. En: Archives of environmental contamination and toxicology, 2004, vol. 46, no 1, p. 135-140.

WANG, Yu, et al. The Influence of short-chain tetraalkylammonium cations on the recrystallization of magadiite into zeolites. En: Microporous and Mesoporous Materials, 2010, vol. 135, no 1, p. 143-148.

WARE, G. Pesticides. Theory and application. W. H. Freeman & Co. San Francisco, USA, 1983.

WEITKAMP, Jens. Zeolites and catalysis. En: Solid State Ionics, 2000, vol. 131, no 1, p. 175-188.

XIAO, FENG Fang-Xia DOU Tao; JING-HUI, Yong-Zhuang CAO. EFFECT OF SOLVENT ON ZEOLITE SYNTHESIS. En: Journal of Natural Gas Chemistry, 1996, vol. 5, no 4, p. 351-356.

## ANEXOS

### Anexo A. Ficha de seguridad del Dithane™ M-45.

## HOJA DE MANEJO SEGURO



**Dow AgroSciences**

**DITHANE\* M45**  
Fungicida

**Teléfonos de emergencia:**

**Cisproquim** Colombia: 018000 916012  
Ecuador: 1800 59 3005  
Perú: 080-050-847  
Venezuela: 0800 1005012

**Dow AgroSciences de Colombia S.A**  
Planta Cartagena: (+57-5) 668 8000

Fecha efectiva: Feb. 12 de 2009  
Código del Producto: 88788  
MSDS: 7799

### 1. PRODUCTO Y COMPAÑIA

**DITHANE\* M-45** Fungicida

Dow AgroSciences de Colombia S.A.  
Transv. 18 # 96-41 Piso 7 Bogotá, Tel 219 6000  
Km 14 Via Mamonal, Cartagena, Tel 668 5155  
Carrera 50 #13-209 Soledad Atlántico, Tel 3759300

Remueva la ropa contaminada y los zapatos mientras se baña. Consulte a un médico si la irritación persiste. Lave la ropa antes de volverla a utilizar. Elimine elementos que no puedan ser descontaminados, incluyendo artículos de cuero como zapatos, cinturones y manillas de relojes.

### 2. COMPOSICION

Mancozeb CAS # 8018-01-7 80% p/p  
Ethanediylbis [carbamodithioato] (2-) manganese  
mixture with [[1,2- ethanediylbis  
[carbamodithioato] (2-)]-zinc  
Balance, Total, incluyendo: 20% p/p  
Lignosulfonato de Calcio CAS # 8061-52-7  
Ethylene Thiourea CAS # 96-45-7  
Hexametilen tetramina CAS # 100-97-0

**INGESTION:** Llame a un centro de control de intoxicaciones o a un médico para recomendaciones de tratamiento. Haga que la persona beba dos vasos de agua si está en capacidad de digerir. No induzca el vómito a menos que sea indicado por un centro de control de intoxicaciones o un médico. Nunca de cosa alguna por boca a una persona inconsciente.

**INHALACION:** Traslade al sujeto al aire libre; si el efecto ocurre, consulte a un médico.

### 3. IDENTIFICACIONES DE PELIGRO

Polvo sólido amarillo con olor a rancio. Puede producir irritación de los ojos y la piel. Tóxico a organismos acuáticos.

**TELEFONOS DE EMERGENCIA:**

En caso de **EMERGENCIA QUIMICA** (fuego, derrame o intoxicación) llame al **018000-916012 ó (+57-1) 2886012 / 2880840 FAX (+57-1) 2884367**  
**CISPROQUIM**  
Servicio Internacional 24 Horas

**NOTA AL MEDICO:** No hay antídoto específico. El tratamiento de la exposición deberá ser dirigido al control de los síntomas y a la condición clínica del paciente.

### 5. MEDIDAS DE LUCHA CONTRA INCENDIOS

**PUNTO DE INFLAMACION:** 146°C (295°F)  
**METODO:** TOC  
**LIMITES DE INFLAMABILIDAD:**  
LFL: 0.16 oz/pie<sup>3</sup> 160.18 g/m<sup>3</sup>  
UFL: No determinado

**MEDIOS PARA EXTINCION:**

Cuando el producto es involucrado en un fuego utilice

### 4. PRIMEROS AUXILIOS

**OJOS:** Lave los ojos abundantemente con agua por varios minutos. Remueva los lentes de contacto después de los 2 minutos iniciales, y continúe enjuagando por varios minutos. Si el efecto ocurre, consulte a un médico, preferiblemente un oftalmólogo.

**PIEL:** Remueva el material de la piel inmediatamente lavando con abundante cantidad de agua y jabón.

dióxido de carbono, polvo químico seco, rocío de agua, o espuma. Contenga los escurrimientos. Utilice rocío de agua para enfriar los recipientes expuestos al fuego.

**RIESGOS DE FUEGO Y EXPLOSION:** Las partículas pueden ser llevadas en el aire. La combustión genera gases tóxicos de los siguientes: - sulfuro de hidrogeno - óxidos de azufre - óxidos de carbón. La temperatura mínima de ignición de la nube de polvo es 310°C (590°F). La temperatura mínima de ignición de una capa de polvo es 132°C(270°F). El polvo, en

## HOJA DE MANEJO SEGURO



### DITHANE\* M45 Fungicida

**Teléfonos de emergencia:**

Cisproquim Colombia: 018000 916012  
Ecuador: 1800 59 3005  
Perú: 080-050-847  
Venezuela: 0800 1005012

Dow AgroSciences de Colombia S.A  
Planta Cartagena: (+57-5) 668 8000

Fecha efectiva: Feb. 12 de 2009  
Código del Producto: 88788  
MSDS: 7799

suficiente concentración, puede formar mezclas explosivas con el aire.

**EQUIPO DE LUCHA CONTRA INCENDIOS:** Use equipo de respiración autónomo de presión positiva y equipo de protección completo. Manténgase a favor del viento. Evite respirar el humo.

#### 6. MEDIDAS PARA DERRAMES ACCIDENTALES

**ACCIONES A TOMAR PARA ESCAPES / DERRAMES:**

Recoja pequeños derrames y colóquelos en un recipiente adecuado para disposición. Lave abundantemente después de manipular. Contenga derrames mayores y repórtelos a Dow AgroSciences al teléfono (+57-5) 668 8000.

Equipo de protección adecuado debe utilizarse cuando se maneje un derrame de este material. Si ha estado expuesto al material durante las operaciones de limpieza, quítese toda la ropa contaminada rápidamente. Lave toda el área expuesta de la piel con agua y jabón inmediatamente después del contacto. Lave concienzudamente la ropa antes de usarla nuevamente. No lleve la ropa a casa para ser lavada.

#### 7. MANEJO Y ALMACENAMIENTO

**PRECAUCIONES A TOMAR DURANTE EL MANEJO Y ALMACENAMIENTO:**

**MANEJO:** No manipule el material cerca de alimentos, comida o agua para beber. Evite altas concentraciones de polvo en el aire y acumulaciones sobre los equipos. Un polvo fino de este material puede originar una explosión de polvo. Cuando maneje y procese este material se puede requerir una ventilación por extracción local para controlar el polvo y reducir la exposición a los vapores. Para prevenir una explosión de polvo emplee ataduras y conexión a tierra en aquellas operaciones que puedan generar electricidad estática. Proteja todos los equipos de explosiones observando las recomendaciones en NFPA-68 y NFPA-69.

**ALMACENAMIENTO:** No almacene este material cerca de alimento, comida o agua para tomar. Almacene en un área bien ventilada. Almacenar en un área seca. NO PERMITA que el Mancozeb llegue a humedecerse o sobrecalentarse en almacén; pueden provocar descomposición, deterioro de actividad o fuego. El material es combustible: no encender. Almacene el material en bolsas únicamente en estibas, no mas de 3 de alto. Provea acceso libre cada 2 filas. Bolsas sueltas no deberán ser apiladas en mas de 2x2x2 metros. Almacenamiento compacto en pilas no ventilado de bolsas pueden conducir a la descomposición del producto y propiciar un riesgo de fuego. La descomposición produce un olor fétido. Revisar los recipientes calientes y sacarlos de inmediato a áreas abiertas para su disposición. Guardar los tambores bien cerrados cuando no se usan.

**OTROS:** Vacíe las bolsas completamente dentro de equipo de aplicación. Disponga las bolsas vacías en un enterramiento sanitario o incinérelas según lo permitan las autoridades estatales y locales. Evite la inhalación del humo si son incineradas.

#### 8. CONTROLES DE EXPOSICIÓN / PROTECCIÓN PERSONAL

Estas precauciones se sugieren para condiciones donde el potencial de exposición exista. Condiciones de emergencia pueden requerir precauciones adicionales.

**GUIAS DE EXPOSICIÓN:**

Mancozeb: La guía de Higiene Industrial de Dow AgroSciences es 1 mg/m<sup>3</sup>, sensibilizante dérmico.

**CONTROLES DE INGENIERIA:** Brinde ventilación general y/o local para controlar los niveles ambientales por debajo de las guías de exposición.

## HOJA DE MANEJO SEGURO



### DITHANE\* M45 Fungicida

**Teléfonos de emergencia:**

Cisproquim Colombia: 018000 916012  
Ecuador: 1800 59 3005  
Perú: 080-050-847  
Venezuela: 0800 1005012

Dow AgroSciences de Colombia S.A  
Planta Cartagena: (+57-5) 668 8000

Fecha efectiva: Feb. 12 de 2009  
Código del Producto: 88788  
MSDS: 7799

**RECOMENDACIONES PARA FABRICANTES, MEZCLADORES COMERCIALES, Y TRABAJADORES DE EMPAQUE:**

**OJOS / PROTECCION FACIAL:** Use gafas de seguridad.

**PROTECCION DE LA PIEL:** Utilice guantes químicamente resistentes a este material.

**PROTECCION RESPIRATORIA:** Los niveles atmosféricos deben mantenerse por debajo de los límites de exposición. Si se experimenta la irritación respiratoria, utilice un respirador purificador de aire aprobado por NIOSH para polvos.

**APLICADORES Y OTROS MANIPULADORES:** Consulte la etiqueta del producto para ropa y equipo de protección.

**INCOMPATIBILIDAD:** (MATERIALES ESPECIFICOS A EVITAR).

Evite el contacto con ácidos y agentes oxidantes.

**PRODUCTOS PELIGROSOS DE DESCOMPOSICION:** La descomposición térmica puede producir bisulfuro de carbono y sulfuro de hidrogeno

**POLIMERIZACION PELIGROSA:**  
Este producto no se polimeriza.

#### 11. INFORMACION TOXICOLOGICA

**EFFECTOS POTENCIALES EN LA SALUD:** Esta sección incluye posibles efectos adversos que pueden ocurrir si este material no es manejado como se recomienda.

#### 9. PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS

**PUNTO DE EBULLICION:** No aplicable  
**PUNTO DE FUSION:** No aplicable (se descompone)  
**PRESION DE VAPOR:** Despreciable  
**DENSIDAD DE VAPOR:** No aplicable  
**SOLUBILIDAD EN AGUA:** Dispersable  
**GRAVEDAD ESPECIFICA:** 0.35 a 0.60 g/cm<sup>3</sup> (a granel)  
**APARIENCIA:** Sólido pulverizado amarillo  
**OLOR:** Rancio  
**VOLATILIDAD:** 1% agua  
**pH:** No aplicable  
**VISCOSIDAD:** No aplicable  
**TASA DE EVAPORACION:** No aplicable

#### 10. ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD

**ESTABILIDAD: (CONDICIONES A EVITAR)**  
Este material se considera estable. Sin embargo, manténgase alejado de la humedad, el calor o la llama.

**OJOS:** Puede producir ligera irritación de los ojos.

**PIEL:** Un contacto breve puede producir ligera irritación de la piel con enrojecimiento. El contacto con la piel puede producir una reacción alérgica de la piel en una pequeña proporción de individuos. Es improbable que el contacto prolongado con la piel resulte en una absorción de cantidades nocivas. La DL<sub>50</sub> para absorción por piel en conejos es > 5.000 mg/kg.

**INGESTION:** Muy baja toxicidad si se ingiere. No se anticipan efectos nocivos de la ingestión de pequeñas cantidades. La DL<sub>50</sub> oral para ratas es > 5.000 mg/Kg.

**INHALACION:** El polvo puede producir irritación del tracto respiratorio superior (nariz y garganta) y pulmones.

**EFFECTOS SISTEMICOS (OTROS ORGANOS BLANCO):**

En animales, los efectos han sido reportados en los siguientes órganos: tiroides, hígado, sistema nervioso, y ojos.

## HOJA DE MANEJO SEGURO



### DITHANE\* M45 Fungicida

**Teléfonos de emergencia:**

Cisproquim Colombia: 018000 916012  
Ecuador: 1800 59 3005  
Perú: 080-050-847  
Venezuela: 0800 1005012

Dow AgroSciences de Colombia S.A  
Planta Cartagena: (+57-5) 668 8000

Fecha efectiva: Feb. 12 de 2009  
Código del Producto: 88788  
MSDS: 7799

**INFORMACION SOBRE EL CANCER:**

Ha producido cáncer en animales de laboratorio.

**TERATOLOGIA (DEFECTOS AL NACIMIENTO):**

Ha producido defectos al nacimiento en animales únicamente a dosis tóxicas a la madre.

**EFFECTOS REPRODUCTIVOS:**

En estudios animales, no interfiere con la reproducción.

**MUTAGENICIDAD:** Los estudios de mutagenicidad In-Vitro fueron predominantemente negativos. Los estudios de mutagenicidad animal fueron negativos.

**12. INFORMACION ECOLOGICA****DESTINO EN EL AMBIENTE:****MOVIMIENTO Y PARTICION:**

No se encontró información relevante.

**DEGRADACION Y PERSISTENCIA:**

La vida media por fotólisis en el suelo es < 2 días.

**ECOTOXICOLOGIA:**

Basado principal o completamente en información para Mancozeb.

El material es muy altamente tóxico a organismos acuáticos en una base aguda (CL<sub>50</sub> o CE<sub>50</sub> es < 1 mg/L en las especies más sensibles probadas).

CL<sub>50</sub> aguda en trucha arcoiris (=ncorhynchus mykiss) es 2.2 ppm.

CL<sub>50</sub> aguda en channel catfish (Ictalurus punctatus) es 5.2 ppm.

CE<sub>50</sub> inmovilización aguda en pulgón de agua (Daphnia magna) es 3.8 mg/L.

CL<sub>50</sub> aguda en bluegill (Lepomis macrochirus) es 2.04 mg/L.

CL<sub>50</sub> aguda en pulgón de agua (Daphnia magna) es 1.0 mg/L.

CE<sub>50</sub> inhibición del crecimiento en alga verde (Selenastrum capricornutum) es 0.063 mg/L.

Maxima concentración tóxica aceptable (MATC) en estudio de etapa temprana de la vida de peces es 0.00316 mg/L.

Máxima concentración tóxica aceptable (MATC) en pulgón de agua (Daphnia magna) es 0.0094 mg/L.

CL<sub>50</sub> aguda en saltwater mysid (Mysidopsis bahia) is 0.067 mg/L.

CL<sub>50</sub> aguda en sheephead minnow (Cyprinodon variegatus) es 1.5 mg/L.

CE<sub>50</sub> aguda para inhibición de depósito de concha en ostra de oriente (Crassostrea virginica) es 2.01 mg/L.

El material es prácticamente no tóxico a aves en una base dietaria (CL<sub>50</sub> > 5000 ppm).

CL<sub>50</sub> dietaria en Pato Silvestre (Anas platyrhynchos) es > 6400 ppm.

CL<sub>50</sub> dietaria en Codorniz japonesa (Coturnix coturnix japonica) es aprox. > 42.000 ppm.

El material es prácticamente no tóxico a aves en una base aguda (DL<sub>50</sub> > 2000 mg/kg).

DL<sub>50</sub> aguda oral en Pato Silvestre (Anas platyrhynchos) es 6400 mg/Kg.

**13. CONSIDERACIONES PARA DISPOSICION**

**METODOS PARA DISPOSICION:** Si los desechos o recipientes no pueden ser eliminados de acuerdo con las instrucciones de la etiqueta del producto, la eliminación de este material debe estar de acuerdo con las autoridades reguladoras locales o del área. La información que se presenta a continuación aplica únicamente al material en la forma como es suministrado. La identificación basada en las características o listas puede no aplicar si el material ha sido utilizado o de otra forma contaminado. Es responsabilidad del generador del desecho determinar la toxicidad y las propiedades físicas del material generado para determinar la identificación y los métodos apropiados de eliminación en cumplimiento con las regulaciones aplicables. Si el material como es suministrado se convierte en desecho, siga todas las leyes y regulaciones aplicables locales, regionales y nacionales.

## HOJA DE MANEJO SEGURO



### DITHANE\* M45 Fungicida

**Teléfonos de emergencia:**

Cisproquim Colombia: 018000 916012  
Ecuador: 1800 59 3005  
Perú: 080-050-847  
Venezuela: 0800 1005012

Dow AgroSciences de Colombia S.A  
Planta Cartagena: (+57-5) 668 8000

Fecha efectiva: Feb. 12 de 2009  
Código del Producto: 88788  
MSDS: 7799

#### 14. INFORMACION PARA TRANSPORTE

##### PARA DESPACHOS TERRESTRES NO A GRANEL NO REGULADO

##### PARA DESPACHOS TERRESTRES A GRANEL

Nombre apropiado de embarque:  
ENVIRONMENTALLY HAZARDOUS SUBSTANCES,  
SOLID, N.O.S. (MANCOZEB)

Nombre técnico: MANCOZEB

Clase de Riesgo: 9 Numero ID: UN 3077

Grupo de Embalaje: PGIII

##### IDMG (DESPACHOS POR BARCO)

Nombre apropiado de embarque:  
ENVIRONMENTALLY HAZARDOUS SUBSTANCES,  
SOLID, N.O.S.

Nombre técnico: MANCOZEB

Clase de Riesgo: 9 Numero ID: UN 3077

Grupo de Embalaje: PGIII

Contaminante Marítimo: Si

##### TRANSPORTE AEREO NO A GRANEL - ICAO/IATA NO REGULADO

##### TRANSPORTE AEREO A GRANEL - ICAO/IATA ENVIRONMENTALLY HAZARDOUS SUBSTANCES, SOLID, N.O.S.

Nombre técnico: MANCOZEB

Clase de Riesgo: 9 Numero ID: UN 3077

Grupo de Embalaje: PGIII

Contaminante Marítimo: Si

##### Información adicional

CONTAMINANTE MARITIMO

#### 15. INFORMACION SOBRE REGULACION

**ADVERTENCIA:** La información que aquí se presenta, se da de buena fe y confiamos en su exactitud en la fecha de expedición. Sin embargo, no se puede dar garantía expresa o implícita. Los requerimientos de regulación, están sujetos a cambio y pueden diferir de una localidad a otra. Es responsabilidad del comprador, asegurarse que todas

sus actividades cumplan las leyes nacionales, regionales y locales. La siguiente información específica se da con el objeto de cumplir con numerosas leyes y regulaciones nacionales, regionales y locales. Ver otras secciones para información sobre salud y seguridad.

##### REGULACIONES EN ESTADOS UNIDOS:

**ADVERTENCIA:** La información que aquí se presenta, se da de buena fe y confiamos en su exactitud en la fecha de expedición. Sin embargo, no se puede dar garantía expresa o implícita. Los requerimientos de regulación, están sujetos a cambio y pueden diferir de una localidad a otra. Es responsabilidad del comprador, asegurarse que todas sus actividades cumplan las leyes nacionales, regionales y locales. La siguiente información específica se da con el objeto de cumplir con numerosas leyes y regulaciones nacionales, regionales y locales.

##### REGULACIONES EN ESTADOS UNIDOS:

**SARA 313 INFORMACION:** Este producto contiene las siguientes sustancias sujetas a los requisitos de reporte de la sección 313 del título III de SARA de 1986 y 40 CFR Parte 372:

NOMBRE QUIMICO	CAS	CONC.
Ethylene thiourea	96-45-7	0.1%
Mancozeb	8018-01-7	80%

Nombre de Grupo Genérico para Mancozeb:

Ethylenebisdithiocarbamic acid (CAS # 111-54-6)

**CATEGORIA DE RIESGOS DE SARA:** Este producto ha sido revisado de acuerdo con las "Categorías de Riesgo" de la EPA promulgadas bajo las secciones 311 y 312 de SARA Título III y es considerado, bajo las definiciones aplicables, estar en las siguientes categorías:

Un peligro inmediato para la salud

Un peligro retardado para la salud.

**PROPOSICION 65 DE CALIFORNIA:** Las siguientes afirmaciones se hacen para cumplir con el Acta de

## HOJA DE MANEJO SEGURO



### DITHANE\* M45 Fungicida

**Teléfonos de emergencia:**

Cisproquim Colombia: 018000 916012  
Ecuador: 1800 59 3005  
Perú: 080-050-847  
Venezuela: 0800 1005012

Dow AgroSciences de Colombia S.A  
Planta Cartagena: (+57-5) 668 8000

Fecha efectiva: Feb. 12 de 2009  
Código del Producto: 88788  
MSDS: 7799

Agua Segura de Consumo y Aplicación Tóxica de 1986 del Estado de California:

Este producto contiene niveles traza de un componente o componentes conocidos por el estado de California de producir cáncer, defectos al nacimiento, u otros danos en la reproducción. El componente es Ethylen thiourea (96-45-7)

Este producto contiene un componente conocido por el estado de California de producir cáncer. El componente es Mancozeb (8018-01-7)

**ACTA DE CONTROL DE SUSTANCIAS TOXICAS (TSCA):** Todos los ingredientes están en el inventario TSCA o no son requeridos de ser listados en el inventario TSCA.

**DERECHO A SABER:** Los siguientes componentes del producto están citados en ciertas listas de estado como se mencionan. Los componentes no listados pueden ser mostrados en la sección de composición del MSDS.

NOMBRE QUIMICO	CAS	LISTA
Ethylene Thiourea	96-45-7	NJ1, NJ2, NJ3, PA1, PA2, PA3
Hexamethylene Tetramine	100-97-0	NJ3
Ethylenebisdithiocarbamic Acid	111-54-6	NJ3, PA1, PA3

NJ1=New Jersey Sustancia de Riesgo Especial para la Salud (presente a mas o igual a 0.1%).  
NJ2=New Jersey Sustancia Riesgosa para el Ambiente (presente a mas o igual a 1.0%).  
NJ3=New Jersey Sustancia riesgosa en sitios de trabajo (presente a mas o igual a 1.0%).  
PA1=Pennsylvania Sustancia riesgosa (presente a mas o igual a 1.0%).  
PA2= Pennsylvania Sustancia de Riesgo Especial para la Salud (presente a mas o igual a 0.01%).  
PA3=Pennsylvania Sustancia Riesgosa para el Ambiente (presente a mas o igual a 1.0%).

**ESTANDAR DE COMUNICACION DE RIESGOS DE OSHA:** Este producto es un "químico peligroso" como se define por el estándar de Comunicación de Riesgos de OSHA 29CFR 1910.1200.

**CLASIFICACION DE LA ASOCIACION NACIONAL DE PROTECCION CONTRA INCENDIOS (NFPA):**

Salud: 2  
Inflamabilidad: 1  
Reactividad: 0

**LEY DE RESPUESTA AMBIENTAL COMPRENSIVA, COMPENSACIÓN Y RESPONSABILIDAD CIVIL (CERCLA o SUPERFUND):** Este producto contiene las siguientes sustancias listadas como "Sustancias Peligrosas" bajo CERCLA, las cuales requieren reporte de derrames:

NOMBRE QUIMICO	CAS	RQ	% PROD
Ethylene Thiourea	96-45-7	10 lbs	0.1%
Mancozeb	8018-01-7	5000 lbs	80%

Nombre de Grupo Genérico para Mancozeb:  
Ethylenebisdithiocarbamic acid (CAS # 111-54-6)

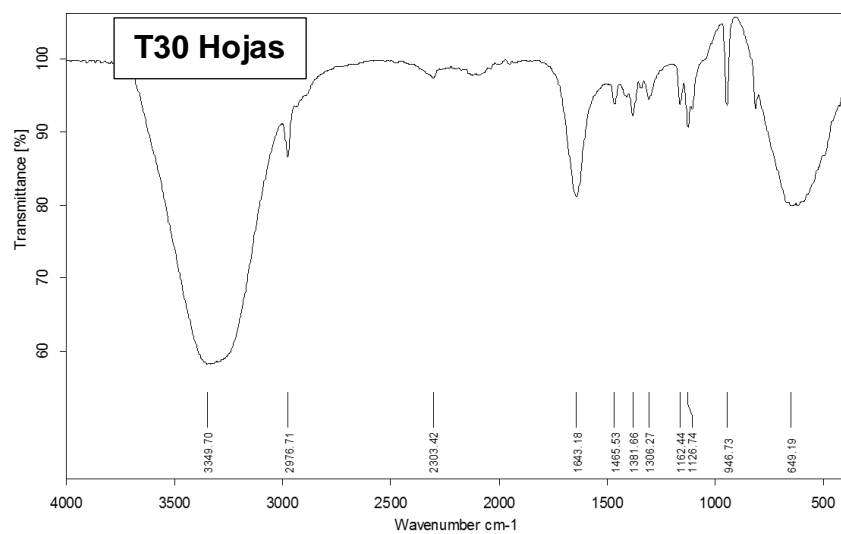
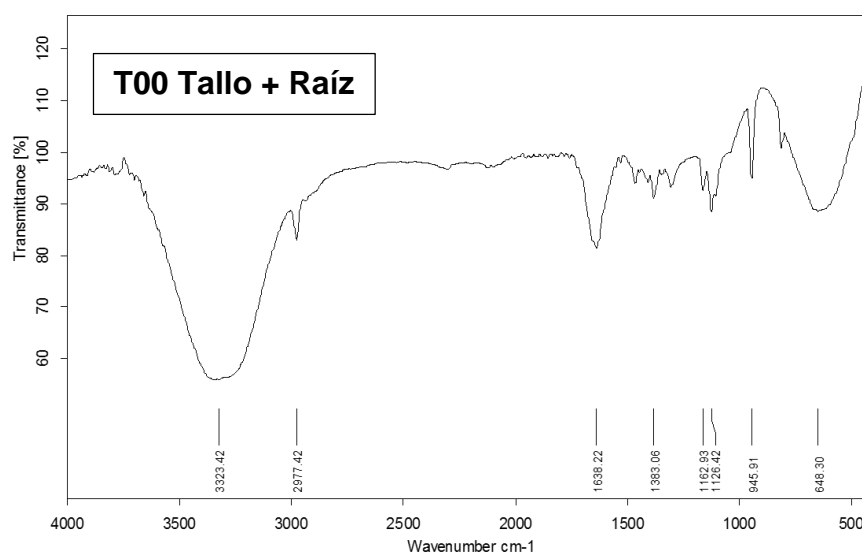
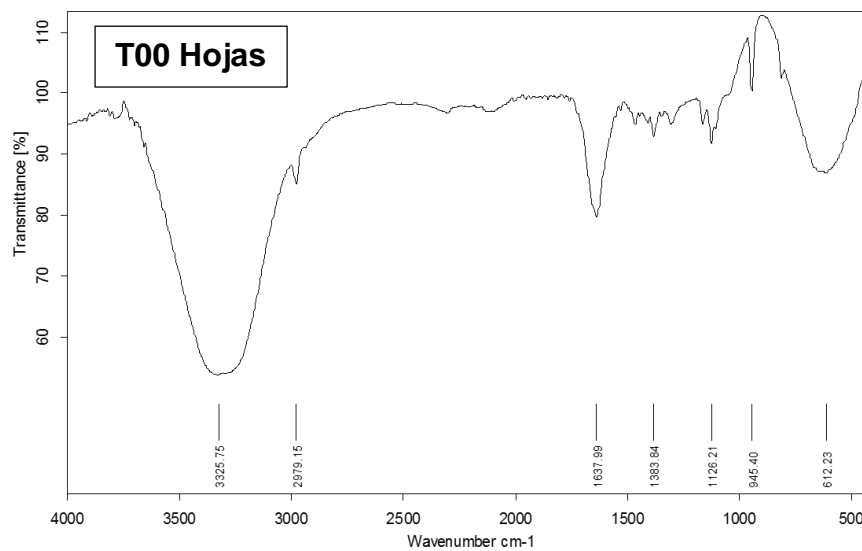
**CATEGORIZACION RCRA:**  
Desperdicio Peligroso US EPA Numero:  
U114 (Ethylenebisdithiocarbamic Acid).

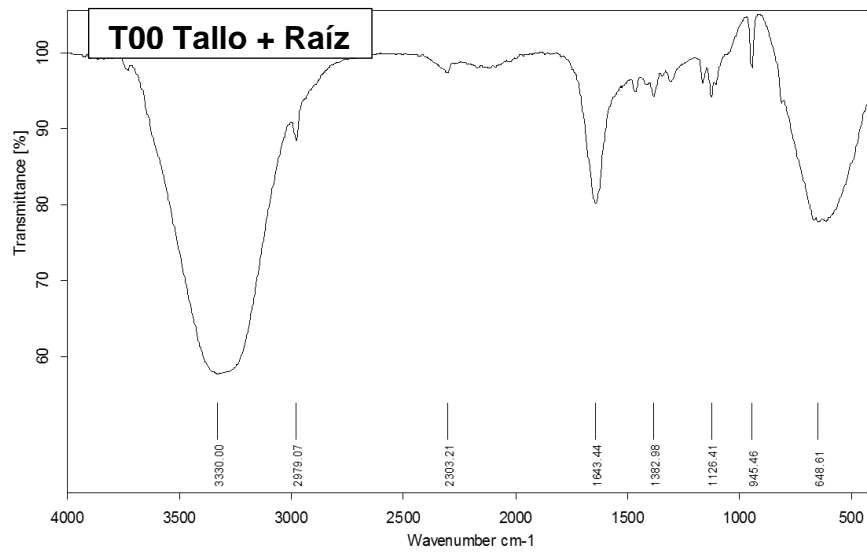
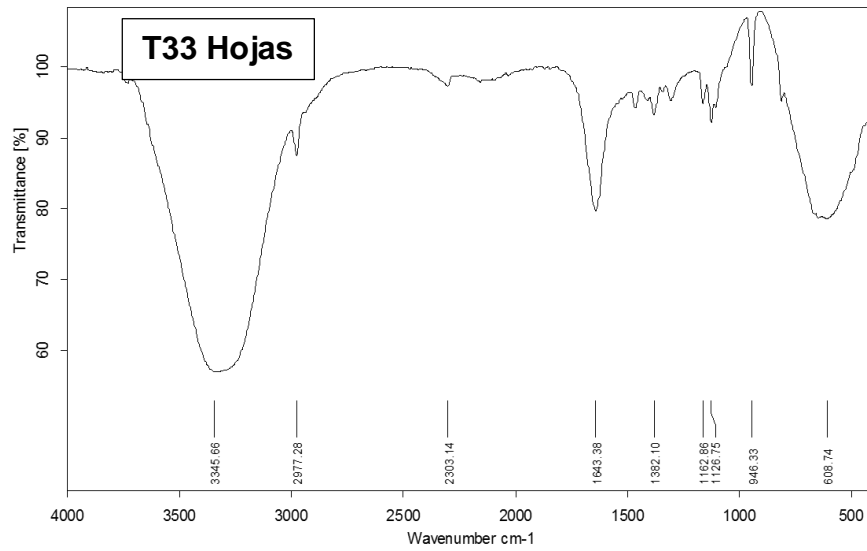
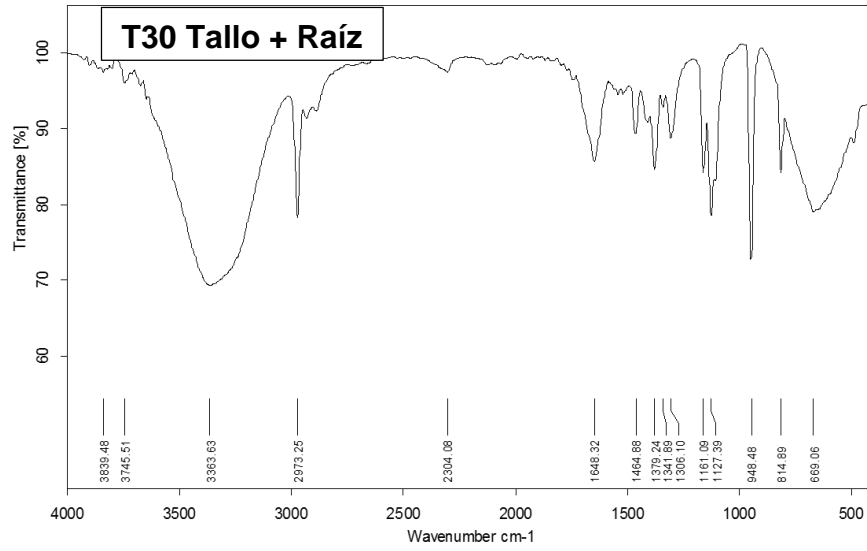
#### 16. OTRA INFORMACION

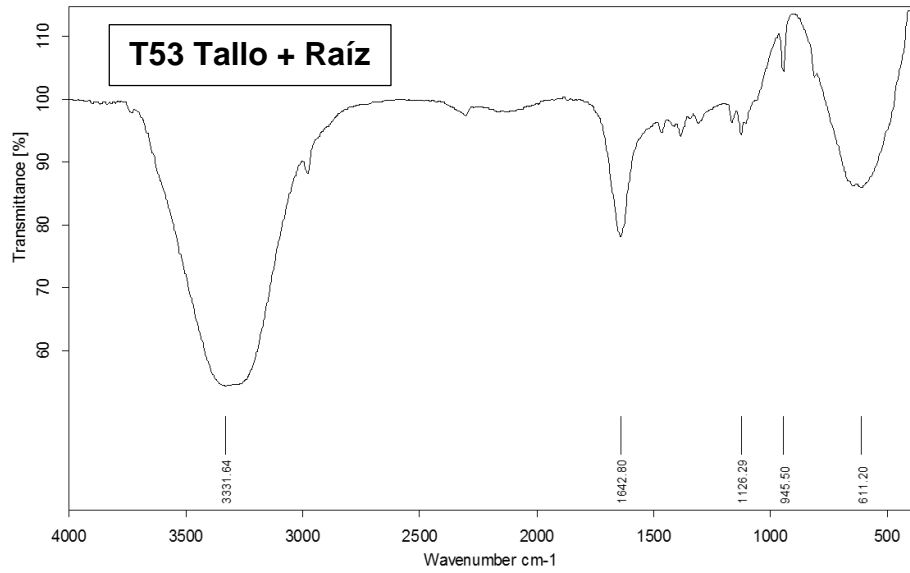
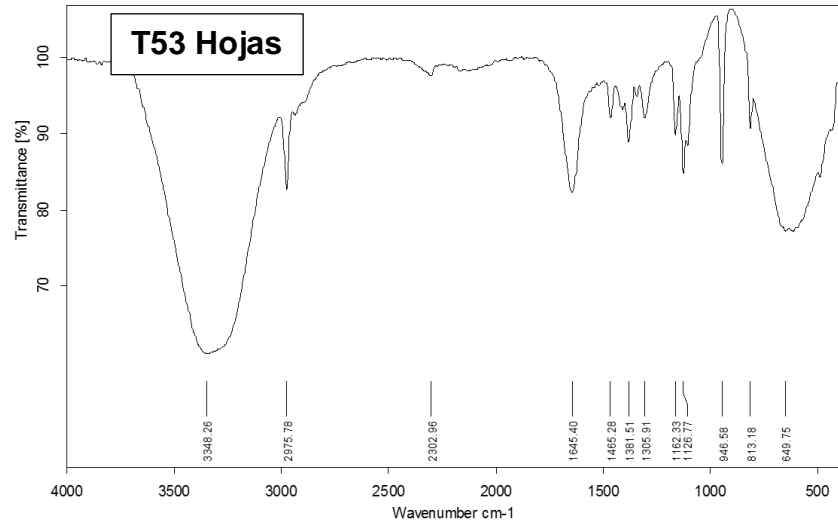
Estado de la MSDS:  
Sección Revisada 14  
Referencia DR-0381-6099  
Código del Documento D03-825-003  
G. Forero

La información aquí contenida es dada de buena fe, pero no se da ninguna garantía expresa o implícita. Consulte a Dow AgroSciences para mayor información.

## Anexo B. Espectro IR de los extractos de las plantas de *L. sativa*.







Anexo C. Certificado de participación en el Quimicuba'2015.

9<sup>th</sup> CONGRESS OF CHEMICAL  
SCIENCES, TECHNOLOGY AND  
INNOVATION



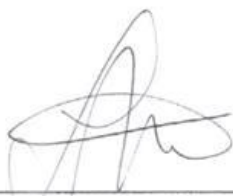
# Quimicuba 2015

*The Organizing Committee acknowledges*

Andrés Darío Triana Merlo, J. H. Quintana, J. A. Henao

*Who contributed with the following work*

TRANSFORMACIÓN ALCALINA A ZEOLITAS TIPO Na-PDEL  
CLINKER NATURAL DEL CERREJÓN, LA GUAJIRA, COLOMBIA



Prof. Dr. Luis A. Montero Cabrera  
President of the Cuban Society of Chemistry

*As Poster Presentation*



Prof. Dr. Ana Margarita Esteva Guas  
Session Chair



La Habana, Cuba, October 13<sup>th</sup> to 16<sup>th</sup>, 2015