

**SÍNTESIS DE ZEOLITAS CON RELACIÓN Si/Al ENTRE 4 y 5 Y EVALUACIÓN
COMO ADITIVO EN ABONOS AGRÍCOLAS**

HAROLD ANDRÉS DÍAZ RANGEL

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2016**

**SÍNTESIS DE ZEOLITAS CON RELACIÓN Si/Al ENTRE 4 y 5 Y EVALUACIÓN
COMO ADITIVO EN ABONOS AGRÍCOLAS**

HAROLD ANDRÉS DÍAZ RANGEL

**Trabajo de grado para optar al título de
Químico**

Director:

**JOSÉ ANTONIO HENAO MARTÍNEZ,
Philosophy Doctor, Magister en Química**

Co-director:

**JOSE HERNANDO QUINTANA MENDOZA,
Químico, Magister en Química**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2016**

AGRADECIMIENTOS

Muchos son los agradecimientos que me gustaría expresar a tantas personas que han hecho posible la realización de este trabajo, estando siempre a mi lado y expresándome su apoyo, sin los cuales, no hubiera sido posible realizarlo con tanto esmero y entusiasmo. A todos ellos quiero extender mis más sinceros agradecimientos.

En primer lugar quiero expresar mis agradecimientos a mi director de tesis, Profesor José Antonio Henao Martínez, quien me dio la oportunidad de realizar este trabajo, transmitiéndome sus conocimientos, escuchándome intensamente y por la confianza que ha demostrado tener en mí.

Quiero agradecer también a mi Co-Director de tesis, el Profesor Jose Hernando Quintana Mendoza, el cual demostró ser mi apoyo durante todo el trayecto de este trabajo, mostrándome no solo la fe que posee en mí, sino infundiéndome confianza y motivación en cada paso del proyecto.

Al Grupo de Investigación en Química Estructural (GIQUE), del que me considero parte, por el continuo aprendizaje científico y personal durante todo este tiempo. Gracias por hacerme sentir en compañía y por cada uno de los momentos que pasamos juntos.

Gracias a mi familia, porque sin ellos no habría llegado a ser quien soy. A mis padres, Jorge Díaz y Neydú Rangel quienes me han demostrado su orgullo y confianza durante todos estos años, y a ellos dedico especialmente este trabajo. A mis abuelos Lilia y Luis, quienes me han acogido todos este tiempo en su hogar, brindándome calidez y amabilidad.

Quiero agradecer también a la Universidad Industrial de Santander, profesores, personal administrativo y de servicios, los cuales me brindaron un espacio para mi desarrollo personal y profesional, y en general a toda la gente que me ha acompañado, de una forma u otra, durante todos estos años en mi formación

Gracias a todos aquellos que fueron un apoyo para mí, y que sin ellos no hubiera podido terminar este trabajo.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	18
1. OBJETIVOS	20
1.1 OBJETIVO GENERAL	20
1.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS	20
2. MARCO TEÓTICO	21
2.1 ZEOLITAS	21
2.1.1 Química y estructura de las zeolitas	21
2.1.1.1 Relación molar Si/Al	25
2.1.2 Aplicaciones de las zeolitas	26
2.1.3 Síntesis hidrotérmica de zeolitas	29
2.1.3.1 Directores en síntesis de zeolitas	34
2.1.3.2 Semilla en síntesis de zeolitas	35
2.2 CULTIVOS DE RÁPIDO CRECIMIENTO	37
2.3 METODOS DE CARACTERIZACIÓN	38
3. MARCO DE ANTECEDENTES	39
3.1 USOS DE ZEOLITAS EN LA AGRICULTURA	39
4. HIPOTESIS	43

5. METODOLOGIA	44
5.1 FORMACIÓN DE PRECURSORES	45
5.1.1 Aluminato de sodio	45
5.1.1.1 Calcinación	45
5.1.1.2 Síntesis del aluminato de sodio	45
5.1.1.3 Determinación de la concentración	45
5.1.2 Silicato de sodio	45
5.1.2.1 Tratamiento sílice post-consumo	45
5.1.2.2 Síntesis de silicato de sodio	46
5.1.2.3 Determinación de la concentración	46
5.2 SÍNTESIS DE ZEOLITAS DE ALTA RELACION Si/AI POR RECONSTRUCCIÓN DE LA CAJA ZEOLÍTICA	47
5.2.1 Síntesis hidrotérmica de zeolitas	47
5.2.2 Destrucción de la caja zeolítica	49
5.2.3 Reconstrucción de la caja zeolítica	50
5.3 SÍNTESIS DE ZEOLITAS DE ALTA RELACIÓN Si/AI CON EL USO DE DIRECTORES CON Y SIN SEMILLA	50
5.4 PRUEBAS EN CULTIVOS DE RÁPIDO CRECIMIENTO	51
6. RESULTADOS Y DISCUSION	53
6.1 FORMACIÓN DE PRECURSORES	53
6.1.1 Aluminato de sodio	53
6.1.1.1 Caracterización del aluminio	53
6.1.1.2 Caracterización del aluminio calcinado	54

6.1.1.3 Caracterización de la solución de aluminato de sodio	55
6.1.2 Silicato de sodio	56
6.1.2.1 Caracterización de la sílice	56
6.1.2.2 Caracterización del silicato de sodio	58
6.2 SÍNTESIS DE ZEOLITAS DE ALTA RELACION Si/Al POR RECONSTRUCCIÓN DE LA CAJA ZEOLÍTICA	59
6.2.1 Síntesis hidrotérmica de zeolitas y estudio de la relación molar Si/Al	59
6.2.2 Destrucción de la caja zeolítica	64
6.2.3 Síntesis reconstrucción de la caja zeolítica	66
6.3 SÍNTESIS DE ZEOLITAS DE ALTA RELACIÓN Si/Al CON EL USO DE DIRECTORES CON Y SIN SEMILLA	72
6.3.1 Productos de control	72
6.3.2 Síntesis con agentes directores sin semilla	73
6.3.3 Síntesis con agentes directores y semilla	76
6.4 PRUEBAS EN CULTIVOS DE RÁPIDO CRECIMIENTO	78
7. CONCLUSIONES	102
BIBLIOGRAFIA	103
ANEXOS	108

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. a) Condensación de dos unidades típicas primarias; b) Representación de la estructura típica de la zeolita	22
Figura 2. a) Unidades secundarias de construcción de una zeolita; b) Proceso de formación de la estructura de una zeolita	23
Figura 3. Crecimiento cristalino de zeolitas a través del mecanismo capa a capa	32
Figura 4. Esquema del mecanismo de cristalización de zeolitas propuesto; a) fase amorfa primaria; b) fase amorfa secundaria; c) nucleación; d) crecimiento cristalino; e) terminación cristales de zeolita	33
Figura 5. Esquema del proceso de cristalización de una zeolita	33
Figura 6. a) Estructura molecular del catión $C_{18}H_{36}N_3^{3+}$; b) Posicionamiento del catión en la zeolita ZSM-18	34
Figura 7. Representación general de la metodología experimental	44
Figura 8. Proceso de purificación de la sílice post-consumo. a) Lavado con etanol en columna, b) líquido eluyente inicial y c) final de lavado con etanol	46
Figura 9. Curva de calibración de aluminio	55
Figura 10. Aspecto físico de la sílice post-consumo a) Antes del tratamiento y b) Después del tratamiento	57
Figura 11. Perfil de difracción de rayos X para sílice post-consumo tratada	57
Figura 12. Curva de calibración de silicio	59
Figura 13. Perfiles de difracción de la variación Si/Al de la muestra <i>SIN1</i> , <i>SIN2</i> y <i>SIN3</i>	60
Figura 14. Perfiles de difracción de la variación Si/Al de la muestra <i>SIN4</i> , <i>SIN5</i> y <i>SIN6</i>	61

Figura 15. Perfil de difracción de la muestra <i>SIN8</i>	62
Figura 16. Perfil de difracción comparativas de las muestra <i>SIN1</i> y <i>SIN7</i>	63
Figura 17. Perfil de difracción de la muestra <i>SIN4</i> , <i>DES1</i> , <i>DES2</i> y <i>DES3</i>	65
Figura 18. Perfil de difracción de la muestra <i>DES4</i> y <i>DES5</i>	66
Figura 19. Perfiles de difracción de las fases realizadas <i>SIN7</i> (síntesis inicial), <i>REC1</i> , <i>REC2</i> , <i>REC3</i> , <i>REC4</i> , y <i>REC5</i>	67
Figura 20. Perfiles de difracción de las fases realizadas <i>SIN8</i> (síntesis inicial), <i>REC6</i> , <i>REC7</i> , <i>REC8</i> , <i>REC9</i> , y <i>REC10</i>	71
Figura 21. Perfiles de difracción para los productos de control <i>CON1</i> y <i>CON2</i> , y de la semilla de clinoptilolita	72
Figura 22. Perfiles de difracción para los productos comparando los agentes directores <i>DIR1</i> , <i>DIR2</i> , <i>DIR3</i> , <i>DIR4</i> , <i>DIR5</i> , <i>DIR6</i> y <i>DIR7</i> , y la muestra de control <i>CON1</i>	75
Figura 23. Perfiles de difracción para los productos comparando los agentes directores <i>DIR8</i> , <i>DIR9</i> , <i>DIR10</i> , <i>DIR11</i> , <i>DIR12</i> , <i>DIR13</i> y <i>DIR14</i> , y la muestra de control <i>CON2</i>	77
Figura 24. a). Montaje realizado para los 11 muestras en las pruebas de cultivo de rápido crecimiento (cilantro). b). Acercamiento del sistema de riego por macrogoteo, del montaje para las pruebas de cultivo de rápido crecimiento	78
Figura 25. Registro fotográfico del día 30 de noviembre para los 11 cultivos de cilantro	82
Figura 26. Registro fotográfico del día 04 de noviembre para los 11 cultivos de cilantro	83
Figura 27. Registro fotográfico del día 07 de noviembre para los 11 cultivos de cilantro	84
Figura 28. Registro fotográfico del día 09 de noviembre para los 11 cultivos de cilantro	85
Figura 29. Registro fotográfico del día 12 de noviembre para los 11 cultivos de cilantro. Día de recolección de cultivos	86

Figura 30. Grafica de la cantidad de brotes en cada fecha de inspección	87
Figura 31. Registro fotográfico para el cultivo 1 a). Mediciones del brote 1, el más largo. b). Comparaciones de las mediciones de todos los brotes del cultivo 1, de izquierda a derecha del brote 1 al brote 11	89
Figura 32. Registro fotográfico para el cultivo 2 a). Mediciones del brote 1, el más largo. b). Comparaciones de las mediciones de todos los brotes del cultivo 2, de izquierda a derecha del brote 1 al brote 9	90
Figura 33. Registro fotográfico para el cultivo 3 a). Mediciones del brote 1, el más largo. b). Comparaciones de las mediciones de todos los brotes del cultivo 3, de izquierda a derecha del brote 1 al brote 7	91
Figura 34. Registro fotográfico para el cultivo 4 a). Mediciones del brote 1, el más largo. b). Comparaciones de las mediciones de todos los brotes del cultivo 4, de izquierda a derecha del brote 1 al brote 4	92
Figura 35. Registro fotográfico para el cultivo 5 a). Mediciones del brote 1, el más largo. b). Comparaciones de las mediciones de todos los brotes del cultivo 5, de izquierda a derecha del brote 1 al brote 7	93
Figura 36. Registro fotográfico para el cultivo 6 a). Mediciones del brote 1, el más largo. b). Comparaciones de las mediciones de todos los brotes del cultivo 6, de izquierda a derecha del brote 1 al brote 9	94
Figura 37. Registro fotográfico para el cultivo 7 a). Mediciones del brote 1, el más largo. b). Comparaciones de las mediciones de todos los brotes del cultivo 7, de izquierda a derecha del brote 1 al brote 7	95
Figura 38. Registro fotográfico para el cultivo 8 a). Mediciones del brote 1, el más largo sin contar la raíz. b). Comparaciones de las mediciones de todos los brotes del cultivo 8, de izquierda a derecha del brote 1 al brote 12	96
Figura 39. Registro fotográfico para el cultivo 9 a). Mediciones del brote 1, el más largo. b). Comparaciones de las mediciones de todos los brotes del cultivo 9, de izquierda a derecha del brote 1 al brote 4	97
Figura 40. Registro fotográfico para el cultivo 10 a). Mediciones del brote 2, el más largo, contando la raíz b). Comparaciones de las mediciones de todos los brotes del cultivo 10, de izquierda a derecha del brote 1 al brote 11	98

Figura 41. Registro fotográfico para el cultivo 11 a). Mediciones del brote 1, el más largo. b). Comparaciones de las mediciones de todos los brotes del cultivo 11, de izquierda a derecha del brote 1 al brote 12 99

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Clasificación estructural de las zeolitas	24
Tabla 2. Representación de los anillos, junto con algunas dimensiones	25
Tabla 3. Aplicaciones de las zeolitas en catálisis	28
Tabla 4. Otras aplicaciones de las zeolitas	29
Tabla 5. Propiedades de la familia heulandita-clinoptilolita	36
Tabla 6. Fluorescencia de Rayos X de las anillas de latas	53
Tabla 7. Fluorescencia de Rayos X de las anillas calcinadas	54
Tabla 8. Comparación FRX de las anillas de aluminio sin calcinar, calcinadas y luego de la extracción	56
Tabla 9. Resultados FRX para el procedimiento de extracción de la sílice	58
Tabla 10. Fases encontradas para las diferentes zeolitas de relación molar Si/Al (<i>SIN1</i> , <i>SIN2</i> y <i>SIN3</i>)	60
Tabla 11. Fases encontradas para las diferentes zeolitas de relación molar Si/Al (<i>SIN4</i> , <i>SIN5</i> y <i>SIN6</i>)	61
Tabla 12. Fases encontradas para la zeolita <i>SIN8</i> .	62
Tabla 13. Fases comparativas para la zeolita <i>SIN1</i> y <i>SIN7</i>	64
Tabla 14. Masa recuperada de las diferentes muestras de la síntesis en la reconstrucción de la caja zeolítica de la muestra <i>DES4</i>	66
Tabla 15. Fases encontradas para las diferentes zeolitas reconstruidas de la muestra <i>DES4</i>	68
Tabla 16. Masa recuperada de las diferentes muestras de la síntesis en la reconstrucción de la caja zeolítica de la muestra <i>SIN8</i>	69

Tabla 17. Fases encontradas para las diferentes zeolitas reconstruidas de la muestra <i>DES5</i>	69
Tabla 18. Resultados para los productos de control <i>CON1</i> y <i>CON2</i> , y semilla	73
Tabla 19. Fases encontradas para los productos con agentes directores	74
Tabla 20. Fases encontradas para los productos con agentes directores y semilla	76
Tabla 21. Calendario de riego de los cultivos; agua, gallinaza, nutrientes	79
Tabla 22. Registro del clima para Bucaramanga	80
Tabla 23. Numero de brotes para cada cultivo en las fechas de inspección; agua, gallinaza, nutrientes	87
Tabla 24. Mediciones de los brotes recogidos del cultivo 1	89
Tabla 25. Mediciones de los brotes recogidos del cultivo 2	90
Tabla 26. Mediciones de los brotes recogidos del cultivo 3	91
Tabla 27. Mediciones de los brotes recogidos del cultivo 4	92
Tabla 28. Mediciones de los brotes recogidos del cultivo 5	93
Tabla 29. Mediciones de los brotes recogidos del cultivo 6	94
Tabla 30. Mediciones de los brotes recogidos del cultivo 7	95
Tabla 31. Mediciones de los brotes recogidos del cultivo 8	96
Tabla 32. Mediciones de los brotes recogidos del cultivo 9	97
Tabla 33. Mediciones de los brotes recogidos del cultivo 10	98
Tabla 34. Mediciones de los brotes recogidos del cultivo 11	99
Tabla 35. Promedio comparando los 11 cultivos	100

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Análisis cualitativo de los perfiles de difracción obtenidos en la síntesis hidrotérmica de zeolitas, variando la relación molar Si/Al, y demás factores	108
Anexo B. Análisis cualitativo de los perfiles de difracción obtenidos en la reconstrucción de la caja zeolítica	112
Anexo C. Análisis cualitativo de los perfiles de difracción obtenidos de las muestras de control para el uso de agentes directores sin y con semilla	116
Anexo D. Análisis cualitativo de los perfiles de difracción obtenidos usando agentes directores con y sin semilla	117
Anexo E. Análisis cualitativo del perfil de difracción de la clinoptilolita	122

RESUMEN

TITULO: SÍNTESIS DE ZEOLITAS CON RELACIÓN Si/Al ENTRE 4 y 5 Y EVALUACIÓN COMO ADITIVO EN ABONOS AGRÍCOLAS

AUTOR: HAROLD ANDRÉS DÍAZ RANGEL

PALABRAS CLAVES: ZEOLITA, DIRECTOR, SEMILLA, GERMINACIÓN, CAJA ZEOLITICA

DESCRIPCIÓN:

A nivel mundial el uso excesivo de fertilizantes químicos, pesticidas y demás por parte de los agricultores está causando degradación en los suelos, agotamiento de nutrientes y contaminación, a la vez que se disminuye la calidad y cantidad en los cultivos. Una nueva alternativa se enfoca en el uso de zeolitas para la reducción de dichos productos y un mejor aprovechamiento de los mismos, siendo asequibles al sector agrícola. Se plantea la elaboración de una zeolita sintética de alta relación molar Si/Al, y probar su utilidad en cultivos de rápido crecimiento, demostrando su uso en la agricultura.

Este proyecto consta de dos diferentes métodos de síntesis de zeolitas de alta relación molar Si/Al. El primero consta de una síntesis hidrotérmica de zeolitas, a la cual el producto resultante inicial se le agrega soluciones de HCl con el fin de arrastra el aluminio, y de ese modo lograr la desaluminización de la zeolita, causando una destrucción de la caja zeolítica, para posteriormente reconstruirla con diferentes soluciones y obtener una zeolitas con una mayor relación molar Si/Al que el producto inicial. El otro método consta del uso de agentes directores y semilla, que direccionan la formación y crecimiento del producto a una zeolita de alta relación molar Si/Al. Finalmente los productos resultantes se prueban agregándose a cultivos de cilantro (*Coriandrum sativum*), y observando paso a paso la etapa de germinación.

Los resultados obtenidos por los dos métodos de síntesis mostraron zeolitas con una mayor relación molar Si/Al, que las obtenidas con una síntesis hidrotérmica de zeolitas, mientras, que los resultados de los cultivos demostraron que el uso de material zeolítico agregado en cultivos hidropónicos mejoran la velocidad de germinación de los cultivos de cilantro.

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIS OF ZEOLITES WITH Si/Al RATIO BETWEEN 4 AND 5 Y EVALUATION AS AN ADDITIVE IN AGRICULTURAL FERTILIZER

AUTHOR: HAROLD ANDRÉS DÍAZ RANGEL

KEYWORDS: ZEOLITE, DIRECTING AGENT, SEED, GERMINATION, ZEOLITE BOX

DESCRIPTION:

Worldwide, the excessive use of chemical fertilizers, pesticides and others on the part of the farmers is causing degradation in soils, nutrient depletion and pollution, while the quality and quantity of crops decreases. A new alternative focuses on the use of zeolites for the reduction of such products and a better utilization of the same ones, remain affordable to the agricultural sector. Is proposed the development of a synthetic zeolite high Si/Al molar ratio, and prove his usefulness in cultures of rapid growth, demonstrating his use in the agriculture.

This project consists of two different methods of synthesis of zeolites of high Si/Al molar ratio. The first consists of a hydrothermal synthesis of zeolites, to which to the resultant initial product is added HCl solutions in order it drags the aluminum, and thereby to achieve the dealumination of the zeolite, causing destruction of the zeolite box, for later reconstruct it with different solutions and obtain a zeolite with a higher Si/Al molar ratio that the initial product. The other method consists of using agents' directors and seed, which address the formation and growth of the product to a zeolite of high Si/Al molar ratio. Finally the resultant products are proved adding itself to cultures of coriander (*Coriandrum sativum*), and observing stepwise the stage of germination.

The results obtained by the two methods of synthesis showed zeolites with higher Si/Al molar ratio, than those obtained with hydrothermal synthesis of zeolites, while the results of the cultures demonstrated that the use of zeolitic material added in hydroponics cultures improve the speed of germination of the cultures of coriander.

INTRODUCCIÓN

A nivel mundial, la presión de la población sobre los recursos de la tierra es cada vez mayor, la seguridad alimentaria se ve disminuida en calidad y cantidad de recursos base de suelos. La principal causa de esta caída en la producción de alimentos es la degradación de los recursos del suelo como resultado del agotamiento de las reservas de nutrientes, las reservas de carbono orgánico del suelo, la contaminación por metales pesados, etc (Ramesh, 2011). Los suelos se han hecho menos fértiles debido a la eliminación continua de nutrientes, sin una reposición adecuada, junto con la baja eficiencia en el uso de insumos, fertilizantes químicos y el agua en particular. Dichas pérdidas de nutrientes se ven aplicadas la mayoría de los agroecosistemas tropicales, como el de Colombia.

Colombia es un país que debido a su gran diversidad de suelos y climas, lo hacen idóneo para la producción de cultivos, y es tal que el sector agrícola ocupa el 44.8% del área nacional (Ramírez, 2009). El sector agrícola no solo satisface la gran demanda alimentaria, sino que también provee materias primas para diversas industrias (harinas, chocolates, textiles etc.), además de tener participación en los mercados internacionales, generando el 21% del empleo del país, y contribuyendo al Producto Interno Bruto (PIB) del país con un porcentaje que oscila entre 10 y 14% desde 1994.

Sin embargo, los problemas en el sector agropecuario han sido diversos. Estudios demográficos revelan que la población colombiana crece en una tasa media anual de 1.18% (DANE, 2005; Ramírez, 2009), igualmente debido al conflicto armado en Colombia entre 2002 y 2009 se registraron 2,4 millones de desplazados (Oficina para la Coordinación de Asuntos Humanitarios de la ONU (OCHA)), y la generación de drásticos cambios climáticos, tales como la ola invernal o sequías prolongadas contribuyen a que la demanda en la producción de alimentos aumente drásticamente. Esto demanda el uso de fertilizantes, herbicidas y fungicidas para lograr el rápido crecimiento de cultivos, que mitiguen la demanda; pero finalmente terminan influyendo en costos para el agricultor, y en contaminación de suelos debido a su uso excesivo.

Una de las nuevas alternativas para esta problemática, se enfoca en el uso de zeolitas para la reducción del uso de dichos productos y un mejor aprovechamiento de los mismos, siendo esta asequible al sector agrícola, sobre todo a pequeños y medianos agricultores.

Las zeolitas comprenden un gran conjunto de minerales de aluminosilicatos cristalinos hidratados de especies catiónicas mono y divalentes; que presentan diversas propiedades únicas, como lo son su adsorción, hidratación y alta capacidad de intercambio catiónico, utilizadas en muchas aplicaciones y usos industriales. Una de sus diversas aplicaciones es el uso en la agricultura como fertilizantes de liberación lenta, trampas de metales pesados y aditivos para pesticidas, fungicidas y herbicidas.

Entre las zeolitas utilizadas en la agricultura, la clinoptilolita, una zeolita de alta relación molar Si/Al, ha sido reconocida como la más adecuada debido sus capacidades de retención de nutrientes, su abundancia, bajo costo y su contribución al mejoramientos de suelos, que llevan a un aumento en la producción de los cultivos y una disminución en los costos de producción de los agricultores, además de contribuir al medio ambiente ya que disminuyen la formación de lixiviados productos de los fertilizantes y demás aditivos usados en los cultivos.

Esta propuesta plantea la elaboración de una zeolita sintética, producto de materiales de bajo costo, como lo son sílice y aluminio post consumo, que tenga una alta relación molar Si/Al, parecida a la de la clinoptilolita, por diferentes métodos de síntesis.

Para probar su utilidad, los materiales sintetizados se emplearan en cultivos de rápido crecimiento, que pretenderán demostrar su uso en la agricultura.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

- Sintetizar y caracterizar zeolitas con una relación molar Si/Al entre 4 y 5, a partir de sílice y aluminio post-consumo y explorar su uso en la agricultura.

1.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Sintetizar zeolitas con una relación molar Si/Al entre 4 y 5, a partir de sílice y aluminio post-consumo.
- Sintetizar zeolitas con una alta relación molar Si/Al entre 4 y 5, con la ayuda de agentes directores y/o semilla.
- Caracterizar estructuralmente las zeolitas sintetizadas.
- Explorar las posibles aplicaciones en cultivos de rápido crecimiento.

2. MARCO TEÓRICO

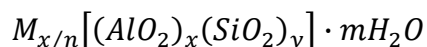
2.1 ZEOLITAS

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos hidratados de metales alcalinos y alcalinotérreos que poseen infinitas estructuras tridimensionales. Estas se caracterizan por su capacidad de adsorber o desorber agua reversiblemente e intercambiar algunos de sus elementos, sin modificar su estructura. Las zeolitas se descubrieron en 1756, cuando un mineralogista sueco, Barón Axel Frederick Cronstedt descubrió que el mineral estilbita perdió agua cuando se calentó con la llama de un soplete, proceso llamado ahora como “intumescencia”. El Barón Alex decidió llamar a este nuevo mineral como “zeolita”, derivado de la palabra griega “λιθος” (lithos) que significa piedra y “ξέω” (zeo) que significa hervir, es decir piedra que hierve. Desde ese mismo momento más de 50 especies naturales han sido reconocidas y más de 100 han sido sintetizadas en los laboratorios (Mumpton, 1984; Gómez, 2006).

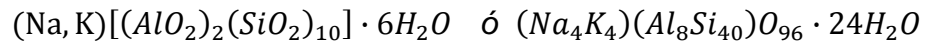
El uso comercial de las zeolitas todavía está en su auge, pues actualmente en diferentes laboratorios de investigación a nivel mundial se realizan estudios de sus propiedades y posibles aplicaciones.

Las aplicaciones de las zeolitas, dependen en gran medida de sus propiedades físicas y químicas fundamentales; y estas propiedades a su vez, están relacionadas con su composición química y su estructura cristalina.

2.1.1 Química y estructura de las zeolitas. Las zeolitas son aluminosilicatos del grupo de los “tectosilicatos”, es decir, consisten en un armazón tridimensional de tetraedros de silicio-oxígeno (SiO₄), en donde los cuatro átomos de oxígeno en las esquinas del tetraedro se enlazan con el silicio del tetraedro adyacente. Este tipo de estructura tetraédrica permite una relación de silicio-oxígeno de 2:1, ya que dos átomos de silicio comparten un mismo átomo de oxígeno, siendo la composición neta SiO₂, como el cuarzo y la estructura será eléctricamente neutra. Sin embargo esto no ocurre así, ya que en la estructura de la zeolita, algunos silicios tetravalentes son sustituidos por aluminios trivalentes (AlO₄)⁻, siendo su estructura neta (AlO₂)⁻, y resultando así en una deficiencia de carga positiva. Esta deficiencia es compensada por especies catiónicas mono y divalentes, tales como sodio (Na⁺), potasio (K⁺) y calcio (Ca²⁺) (Mumpton, 1984). De este modo la fórmula empírica por celda unidad de las zeolitas es del tipo:



Donde M es la especie catiónica (Na , K , Li , Ca) de valencia n , m es el número de moléculas de agua y la suma de x e y , indica el número de tetraedros de aluminio y silicio por celda unidad (Olguín, 2010; Mumpton, 1984). Por ejemplo, la fórmula de la celda unidad de la clinoptilolita, zeolita muy común en la naturaleza es:

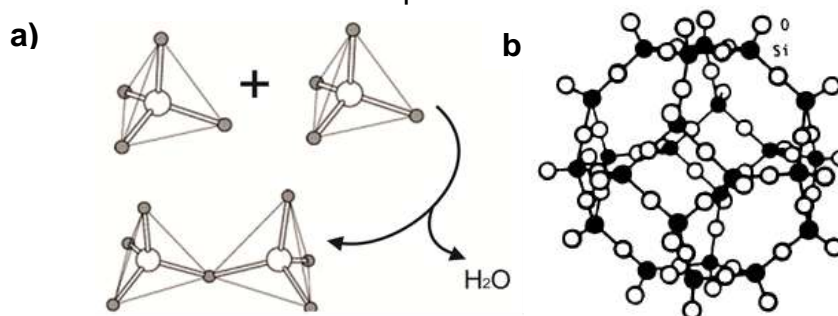


En las zeolitas, las unidades tetraédricas, se conocen como unidades primarias de construcción PBU (*Primary Building Unit*), y son estas las que se enlazan mediante una reacción de condensación, en donde se elimina agua, para formar la estructura de la zeolita. En la **Figura 1** se muestra la estructura típica de las zeolitas.

El ángulo de enlace T-O-T (siendo T silicio o aluminio) es más bien rígido y con un valor cercano al tetraédrico ($109,5^\circ$), en comparación con el ángulo del enlace T-O-T que varía entre 125° y 180° , lo que permite la formación de una gran variedad de tipos de estructura zeolítica sin supones un gasto energético (Martínez, 2015).

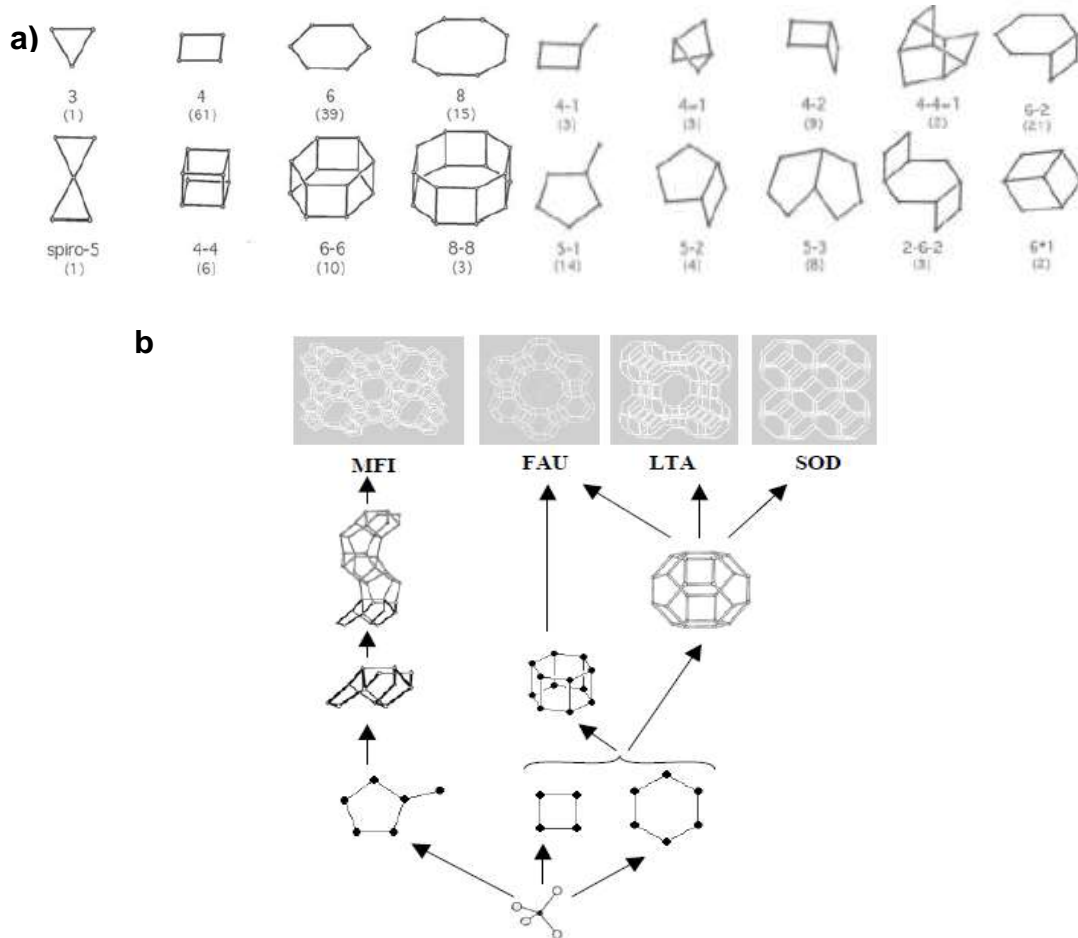
Las estructuras cristalinas de las zeolitas son producidas mediante repeticiones indefinidas de una o más subunidades las cuales se forman a partir de unidades primarias de construcción; estas son llamadas unidades secundarias de construcción SBU (*Second Building Unit*). En la **Figura 2a**, se presentan las 18 SBU propuestas para describir las estructuras zeolíticas conocidas hasta la fecha. Una gran cantidad de zeolitas se pueden construir a partir de una única SBU, como la ferrierita, mordenita y ZSM-5, que requieren la subunidad 5-1, pero en ocasiones se construyen a partir de diferentes SBU, como la faujasita que se construye con las SBU 4, 6, 8 ó 6-6. (Gómez, 2006)

Figura 1. a) Condensación de dos unidades típicas primarias; b) Representación de la estructura típica de la zeolita



Fuente: Braga & Morgan, 2007; Mumpton, 1984

Figura 2. a) Unidades secundarias de construcción de una zeolita. El numero entre paréntesis indica la frecuencia de aparición en estructuras zeolíticas; **b)** Proceso de formación de la estructura de una zeolita



Fuente: Braga & Morgon, 2007; Gómez, 2006

Las estructuras secundarias (SBU) posteriormente se condensan para formar estructuras terciarias, que al unirse y variar su relación molar Si/Al, resultan en armazones más complejos formando finalmente la estructura microporosa, las cuales tienen cavidades y canales donde se alojan moléculas de agua y cationes intercambiables.

Los distintos sistemas de poros y cavidades que componen las redes conforman las 165 diferentes redes zeolíticas conocidas hasta la actualidad. Esta última propiedad es la que hace interesante a las zeolitas, ya que las moléculas de agua y los cationes pueden ser eliminados de la estructura, generalmente al aplicar calor, sin que se pierda la estructura, dando lugar a un gran espacio vacío cuyo interior puede alojar muchos tipos de compuestos. (Gómez, 2006).

Es esta relación estructural entre las distintas redes zeolíticas en función del número de SBU que comparten, junto con su relación molar Si/Al, las que indican la clasificación estructural de la zeolita. En la **Tabla 1** se muestra la clasificación de las zeolitas basada en su configuración estructural.

Tabla 1. Clasificación estructural de las zeolitas

GRUPO C4 (GRUPO DE LA FILIPSITA)			GRUPO C8-T1 (GRUPO DE LA MORDENITA)			GRUPO C6-C6 (GRUPO DE LA FAUJASITA)		
ZEOLITA	TO ₄	Si/Al	ZEOLITA	TO ₄	Si/Al	ZEOLITA	TO ₄	Si/Al
Li-ABW	8		Bikitaia	9		Linde	24	
Filipsita	16		Deschiardita	24		Rho	46	
Harmotoma	16		Epistilbita	24		ZK5	96	1-3
Gismondita	16		Ferrierita	36	4-7	Faujasita	192	
Na-P	16		Mordenita	48		Paulingita	672	
Amicita	16	1-3	ZSM-5	96	<20	Linde N	768	
Garronita	16		ZSM-11	96				
Yugawaralita	16							
Merlonita	32							
GRUPO C4-C4 (GRUPO DE LA ANALCITA)			GRUPO C6 (GRUPO DE LA CHABAZITA)			GRUPO C4-C4- T1 (GRUPO DE LA HEULANDITA)		
Analcita	48		Sodalita	12		Brewsterita	16	
Leucita	48	1-3	Cancriñita	12		Heulandita	36	2.5- 5.0
Wairakita	48		Ofrerita	18		Stilbita	72	
A	48		Losod	24	2.5- 4.0	Stellerita	72	
Grupo C4-T1 (GRUPO DE LA NATROLITA)	192		Gmelinita	24		Barretita	72	
Edingtonita	10		Liotita	36		GRUPO C8 (GRUPO DE LA LAUMONTITA)		
Gonnardita	20		Chabazita	36		Laumontita	24	1-2
Thomsonita	40	1-2	Mazzita	36				
Natrolita	40		Erionita	36				
Scolecita	40		Aghanita	48				
Mesolita	120		Levynita	54				

TO₄: Número de tetraedros por celda unitari

Si/Al: relación Si/Al en el grupo estructural





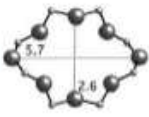
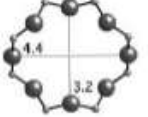
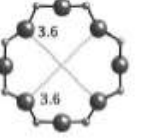
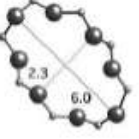

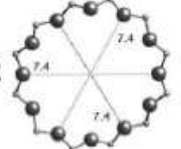
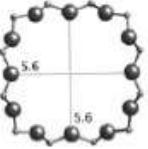

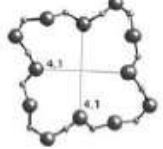

Fuente: Olgúin, 2010

Otra clasificación de las zeolitas se basa en el tamaño del poro que posee, es decir, del tamaño máximo de cualquier especie iónica que pueda entrar en los poros de la zeolita en función de las dimensiones de los canales. Esto se mide en función del tamaño del anillo de entrada, por ejemplo, un “8 anillos” se refiere a una estructura de un circuito cerrado que se construye a partir de 8 átomos de silicio tetraédricos coordinados (o aluminio) con sus equivalentes átomos de oxígeno. Estos anillos no son siempre perfectamente simétricos, debido a deformaciones inducidas entre los átomos de la estructura o por coordinación de átomos de oxígeno de los anillos con los cationes en la estructura, razón por la cual muchas zeolitas no son cilíndricas, un ejemplo de esto se puede observar en

la **Tabla 2** (Ramesh, 2011). En función del tamaño de poro las zeolitas se clasifican en:

- a)** zeolitas de poro pequeño (8 anillos o menos) con diámetro de poro libre de 0,3-0,45 nm.
- b)** zeolitas de poro mediano (10 anillos) con diámetro de poro libre de 0,45-0,6 nm.
- c)** zeolitas de poro grande (12 anillos) con diámetro de poro libre de 0,6-0,8 nm.
- d)** zeolitas extra grande de poros (más de 12 anillos) con diámetro de poro libre de 0,8-1,0 nm.

Tabla 2. Representación de los anillos, junto con algunas dimensiones

n	algunas configuraciones posibles	representación
4		
6		
8	   	
12	   	

Fuente: Martínez, 2015

2.1.1.1 Relación molar Si/Al La relación molar Si/Al indica el porcentaje de silicio sobre el de aluminio que se encuentra presente en la zeolita. Como ya se expresó, las zeolitas están conformadas por tetraedros de (SiO_4) y $(\text{AlO}_4)^-$ unidos por un átomo de oxígeno perteneciente a dos tetraedros. Según la regla de Loewestein, dos tetraedros de $(\text{AlO}_4)^-$ no pueden ser vecinos cercanos debido a las repulsiones de carga, y por tanto, en una zeolita la cantidad de tetraedros de (SiO_4) no puede ser menor que la de tetraedros de $(\text{AlO}_4)^-$ y la relación molar Si/Al no puede ser menor a 1, caso en el que los átomos de Si y Al se alternaría para cumplir la regla de Loewenstein (Loewenstein, 1954; Roque-Malherbe, 1998). Sin embargo existen excepciones claras a esta regla, como el mineral llamado bicchulita de formula

$\text{Ca}_2(\text{Al}_2\text{Si O}_6)(\text{OH})_2$, y que como se puede apreciar su relación molar Si/Al es menor a 1 (Martínez, 2015).

De forma general las zeolitas tiene una relación molar Si/Al que puede variar en un amplio rango, sin embargo se pueden clasificar del siguiente modo:

- a) Las zeolitas con baja relación molar Si/Al (1,0 a 1,5)
- b) Las zeolitas con intermedia relación molar Si/Al (2-5)
- c) Las zeolitas con alta relación molar Si/Al (10 a varios miles).

Como los tetraedros de $(\text{AlO}_4)^-$ proveen la deficiencia de carga que es compensada por especies catiónicas, la relación de Si/Al determina la cantidad de cationes intercambiables en la zeolita, por lo cual la relación molar Si/Al es inversamente proporcional al contenido de cationes, sin embargo directamente proporcional a la estabilidad térmica. La selectividad superficial cambia de hidrófila a hidrófoba cuando la relación se incrementa, esto porque, si el contenido en Si es muy alto, la zeolita tiene un alto poder hidrófobo, debido a que habrá menos cationes intercambiables afines con el agua. (Ramesh, 2011)

2.1.2 Aplicaciones de las zeolitas Es imposible enumerar todas las aplicaciones que tiene hoy en día las zeolitas, debido a sus múltiples propiedades. Sus aplicaciones más importantes se derivan del tamaño de sus poros y de la uniformidad de estos, ya que permiten discriminar entre moléculas cuya diferencias de tamaño son de $\sim 1\text{\AA}$ (Tamices moleculares) (Gómez, 2006). En general sus principales aplicaciones se basan en tres propiedades fundamentales: 1. Su gran capacidad de intercambio iónico; 2. Su elevada superficie específica y capacidad de adsorción y; 3. Sus propiedades ácido-base.

Agentes de Intercambio Iónico

Esto se debe a su gran capacidad de intercambio iónico derivado de los cationes compensadores de carga negativa presentes en la estructura zeolítica, los cuales poseen una gran movilidad y son fácilmente intercambiables por otros. La capacidad de intercambio catiónico aumenta con la carga negativa que soporta la red, pues aumenta los cationes presentes susceptibles a intercambiarse. En el caso de las zeolitas aumenta con la cantidad de aluminio presente.

Una de las aplicaciones industriales más importantes en este campo es el empleo de la zeolita sódica A (NaA) como aditivo en la producción de detergentes, para captar iones Ca^{+2} y Mg^{+2} , o directamente para eliminar la dureza en el agua causada por concentraciones estos de iones que provocan depósitos, y que dificultan la acción de detergentes al formar espuma y precipitados, y el cual representa el 80% del uso industrial de las zeolitas hoy en día. También se utilizan en la purificación de agua y el tratamiento de aguas residuales, para la remoción de metales pesados y NH_4^+ , y como trampas para especies radiactivas de bajo

nivel (Cs^+ y Sr^{2+}) en las aguas residuales de instalaciones nucleares. (Mumpton 1984; Gómez 2006).

Agentes Adsorbente

Su elevada superficie específica y capacidad de adsorción debido a la presencia de canales y cavidades en el interior de la estructura, hace a las zeolitas grandes agentes adsorbentes. Estos canales y cavidades son de tamaño uniforme y que solo permiten la entrada a moléculas del tamaño adecuado. La composición química de la zeolita también influye en su capacidad de adsorción, ya que esta modifica la polaridad de la red permitiendo adsorber selectivamente moléculas de un tamaño determinado y en función de su polaridad. En general las zeolitas son hidrófilas (siempre que posean aluminio), debido a la interacción del dipolo de la molécula de agua con los campos electrostáticos de la red aniónica del aluminosilicato y los cationes compensadores de carga, y por lo cual, al disminuir el contenido de aluminio disminuye dicha interacción, y aumenta la hidrofobia de las mismas.

Las aplicaciones más usuales como adsorbentes son en procesos tales como secado y/o extracción de CO_2 del gas natural, separación criogénica del aire, extracción de compuestos sulfurados del gas natural o del petróleo, eliminación de Hg, NO_x , SO_x , eliminación de yoduros orgánicos e inorgánicos del ácido acético, separación de hidrocarburos lineales o ramificados (Parafinas, Xilenos, Olefinas, etc.), separación de azúcares, aminoácidos y n-nitrosaminas, así como separación de elementos y compuestos gaseosos (O_2 del aire, CO_2 , SO_2 , NH_3) en la eliminación de contaminantes de humos procedentes de combustiones industriales o de automoción (Flanigen, 1980; Martínez, 2015; Gómez, 2006).

Catalizadores

Para esta aplicación hay que tener en cuenta, a parte de las dos anteriores, sus propiedades ácido-base, que convierten a estos materiales en catalizadores heterogéneos, y cuya actividad viene determinada por el número de cargas existentes en la red. En la estructura zeolítica, cada átomo de aluminio en la red da lugar a un centro ácido potencial, que puede ser de tipo Brønsted o de tipo Lewis. Un centro Brønsted es un centro con la capacidad de donar un protón (H^+); y se crea cuando los cationes compensadores de carga son protones; y un centro Lewis es un centro aceptor de electrones, como por ejemplo un aluminio tricoordinado (Gómez, 2006). En general, existen varios métodos para crear centros ácidos, como el intercambio directo de los cationes con un ácido diluido, o el intercambio indirecto por iones amonio de sales de amonio y posterior descomposición por calcinación.

La elevada superficie específica, la facilidad de generar centros ácidos en el interior de sus canales y cavidades, y las restricciones que el tamaño de estos impone a reactivos, productos y estados intermedios, son los que convierten a los materiales zeolíticos en catalizadores activos y selectivos en multitud de procesos. Un ejemplo se da en la transformación de hidrocarburos, los cuales esta

favorecido por la fuerte acidez de estos materiales. En la **Tabla 3** se muestra las principales aplicaciones de las zeolitas en el campo de la catálisis.

Tabla 3. Aplicaciones de las zeolitas en catálisis. (Flanigen, 1980; Galarneau et al. 2001))

<p style="text-align: center;">Reacciones orgánicas</p> <ul style="list-style-type: none"> • Oxidación de H₂S • Reducción de NO_x (NH₃) (Proceso Denox) • Oxidación y reducción de CO • Hidrogenación de CO₂ • Hidrólisis de H₂O 	<ul style="list-style-type: none"> • Descomposición de compuestos cloro-fluorocarbonados • Hidrogenación de cinamaldehido • Síntesis de ésteres del ácido cinámico • Ciclohexano (aromatización, isomerización, oxidación, apertura de anillo) • Conversión de hidrocarburos (alquilación, cracking, hidrocracking, isomerización) • Deshidratación • Epoxidación (ciclohexeno, olefinas, α-pineno, propileno, estireno) • Reacción de Friedel-Craft (alquilación de butilfenol)
<p style="text-align: center;">Reacciones orgánicas</p> <ul style="list-style-type: none"> • Aromatización • Hidrocarburos aromáticos (desproporción, hidroalquilación, hidrogenación, hidroxilación, nitración, oxidación, oxihalogenación, etc.) • Condensación aldólica • Alquilación (anilina, benceno, bifenilo, etilbenceno, naftaleno, etc.) • Transposición de Beckman • Hidrogenación enantioselectiva • Metano (activación, oxidación fotocatalítica) • Decloración de compuestos aromáticos clorados • Cloración de difenilmetano • Oxidación de compuestos aromáticos clorados 	<ul style="list-style-type: none"> • Reacción de Fisher-Tropsch (hidrogenación de CO₂) • Metanol → gasolina • Metanación • Reducción de Meerwin-Ponndorf-Verley • Oxihalogenación de compuestos aromáticos • Reacción de Heck (acetofenona + acrilato → éster acrílico) • Hidrogenación y deshidrogenación • Hidrodesalquilación • Reacciones de reformado con selectividad de forma

Otras aplicaciones

Debido a sus propiedades, las zeolitas cuentan con muchas otras diversas aplicaciones, algunas en el campo de la salud y otras en el campo de la agronomía, por ejemplo debido a su gran capacidad de adsorción de nutrientes se utiliza como aditivo en criadero de peces, como aditivo en la alimentación de ganado y como aditivo en fertilizantes agrícolas entre otros (Casals, 1988). Otras aplicaciones se pueden observar en la **Tabla 4**.

Tabla 4. Otras aplicaciones de las zeolitas. (Flanigen, 1980)

<ul style="list-style-type: none">• Desintoxicación de microtoxinas• Control de insectos (semiquímico adsorbidos en zeolitas y control de la tasa de difusión-desorción de feromonas)• Encapsulación e inmovilización de materiales proteicos en zeolitas (citocromo c)• Industria de aves de corral: aditivo para pienso, fijador de toxinas para la protección del medio ambiente y conversión de estiércol de gallina en abono desodorizado.• Producción láctea y alimentación de animales de granja• Eliminación de olores• Aditivos de plásticos	<ul style="list-style-type: none">• Aplicaciones biomédica:<ul style="list-style-type: none">○ Desintoxicantes○ Descontaminantes○ Adyuvantes de vacunas○ Agentes antibacterianos○ Mimética enzimática○ Liberación controlada○ Tratamiento de la diabetes mellitus tipo 2○ Adyuvantes antitumorales○ Agentes antidiarreicos○ Hemodiálisis○ Contraste en resonancia magnética○ Formación de huesos• Sensores en transformaciones fotoquímicas orgánica
---	--

2.1.3 Síntesis hidrotérmica de zeolitas Un siglo después del descubrimiento de la primera zeolita natural, en el año de 1862, el químico H. de St. Claire Deville obtuvo la primera zeolita sintetizada artificialmente, la levinita. Este primer trabajo consistía en imitar las condiciones naturales en los que se formaban, empleando temperaturas alrededor de 200°C y altas presiones. Posteriormente, el trabajo de Barrer y Milton al estudiar la conversión de fases minerales conocidas, bajo la acción de disoluciones concentradas de sales a altas temperaturas (170-270°C), encontraron entre sus productos unos materiales que denominaron P y Q, con características únicas y que representan las primeras zeolitas sintéticas no conocidas

En los siguientes años hubo numerosos avances en las técnicas de síntesis de zeolitas, así como un aumento en el número de zeolitas sintéticas obtenidas en el laboratorio, a la vez que se descubrían nuevas familias relacionadas con las mismas. Aunque inicialmente se empleaban únicamente componentes inorgánicos, la introducción de componentes orgánicos produjo el descubrimiento de zeolitas con un alto contenido de sílice, como la zeolita beta (BEA) y la ZSM-5; igualmente se sintetizaron nuevos materiales como los aluminofosfatos (AIPOs), los galofosfatos (GaPOs) y los titanosilicatos (ETS_10). (Gómez, 2006).

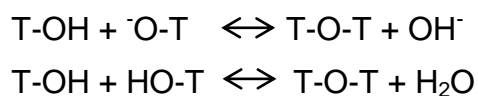
Aunque se ha pasado años estudiando la síntesis de zeolitas, actualmente la mayor parte de los materiales zeolíticos se siguen obteniendo por condiciones hidrotérmicas, usando agua como disolvente, a temperaturas comprendidas entre 50 y 200°C, y a presión autógena. Sin embargo, se han obtenido zeolitas empleando otros disolventes (alcoholes, etilenglicol, piridina,...), e incluso se obtuvieron zeolitas empleando microondas.

En el proceso de síntesis de una zeolita, en un periodo inicial, se forman varios núcleos que desaparecen y aparecen otros. Esto se repite, hasta que el tamaño de estos núcleos es lo suficientemente grande para ser estable en la disolución y empiezan a crecer, formando el material zeolítico. Durante la síntesis se distingue cuatro etapas: inducción (reorganización del gel, también llamada prenucleación), nucleación (formación de los núcleos cristalinos viables), crecimiento cristalino y agotamiento de los nutrientes (final del proceso) (Gómez, 2006). A continuación, se explicara cada una de estas etapas.

Inducción:

Esta primera etapa comprende el tiempo entre la mezcla de los reactivos hasta la aparición de los primeros núcleos cristalinos observables por alguna técnica analítica.

Inicialmente al mezclar y agitar los reactivos, que generalmente son una fuente de átomos tetraédricos, una fuente de cationes, y agua, se forma un gel visible, el cual se denomina *fase amorfa primaria*, que representa el producto inmediato a la adición de los reactivos, y que no ha alcanzado el equilibrio. Esta fase heterogénea contendrá aluminosilicatos amorfos precipitados, sílice y alúmina precipitada. Posteriormente, pasado un tiempo, por la temperatura de formación del gel o por incrementar la temperatura, la fase primaria sufre cambios debido a reacciones de equilibrio que ocurren, convirtiéndose en un intermedio llamado *fase amorfa secundaria*. Estas reacciones de equilibrio que ocurren son reacciones de ruptura y reorganización de los enlaces, catalizadas por el ion hidroxilo, como se observa a continuación:



La fase amorfa secundaria continua en una redistribución y partición de las especies formadas, entre una fase sólida y fase líquida hasta que alcanza el equilibrio.

Nucleación:

La nucleación es el proceso en el cual, la fase amorfa secundaria, alcanza la formación de núcleos cristalinos bien definidos, de buen tamaño y con un grado de ordenamiento tal que permita empezar a propagarse la estructura periódica de la zeolita. Estos núcleos cristalinos también se pueden formar partir del seno de la disolución.

La aparición de estos núcleos viables de crecimiento cristalino, se dan dependiendo del tamaño que puedan alcanzar los agregados de los precursores, llamado *radio crítico*. Es a partir de este valor que el núcleo cristalino es estable y comienza a crecer, mientras se siguen formando más núcleos cristalinos.

En la teoría clásica de la nucleación, el concepto de *radio crítico* (r_c), es aquel punto donde el radio del núcleo cristalino se ha unido con suficiente material como para que la energía cohesiva del núcleo cristalino en formación compense el gasto energético que supone la creación de una superficie que separe el núcleo del resto del material amorfo, y a partir del cual comienza a crecer (Gómez, 2006).

Aunque se ha estimado que el *radio crítico* de los núcleos para sistemas cristalinos es de 1 a 8 celdas unidad, esta formación depende de la estructura que se pretenda formar y de las condiciones experimentales de la síntesis.

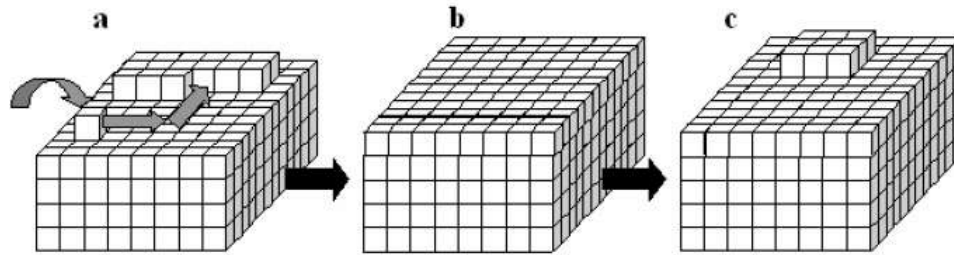
Crecimiento cristalino:

Al obtener núcleos cristalinos de tamaño adecuado para no disolverse, comienza la etapa de crecimiento cristalino. Esta etapa es constante y suele darse de dos formas diferentes, por adición de unidades de crecimiento o por agregación.

El crecimiento cristalino por agregación suele ser un caso especial, en el que las unidades que se adicionan son de un tamaño comparable al del núcleo inicial en crecimiento, sin embargo, a pesar de la existencia de este último, el mecanismo preferente de crecimiento cristalino en mecanismos zeolíticos es por adición de unidades de crecimiento, y que implica la adición paso a paso de unidades más pequeñas que el núcleo de crecimiento.

Este crecimiento por unidades más pequeñas generalmente es del tipo de adsorción por capas. En este tipo, las unidades que se van absorbiendo son emigradas y enlazadas a zonas de máxima coordinación hasta completar una capa. Tras esto, se forma un nuevo núcleo en la nueva monocapa, y en la cual se irán reuniendo más unidades hasta completar la capa y así sucesivamente. En la siguiente figura se puede observar este tipo de crecimiento.

Figura 3. Crecimiento cristalino de zeolitas a través del mecanismo capa a capa



Fuente: Gómez, 2006

Agotamiento de los nutrientes:

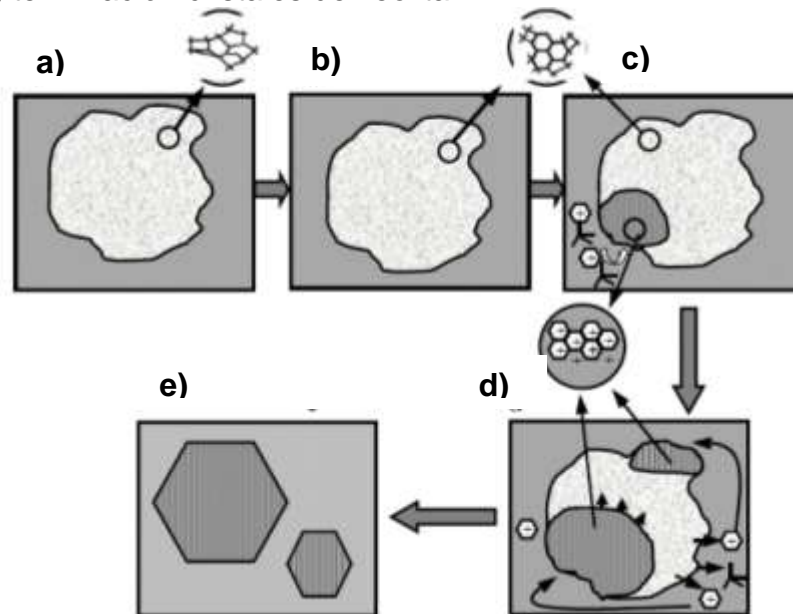
Esta última etapa denota el final del proceso. En esta etapa el crecimiento cristalino que era constante, denota un agotamiento de los precursores y la terminación de los cristales de zeolita.

En la **Figura 4**, se muestra el esquema en el cual ocurre el proceso de formación de los materiales zeolíticos. A partir de la agregación de los precursores, se forma la fase amorfa primaria (a), la cual sufre reordenamientos de orden local (b, fase amorfa secundaria), hasta la formación de algunos núcleos cristalinos estables (c), los cuales van creciendo por adición de unidades de crecimiento a partir de la disolución o del material amorfo (d), hasta que dan lugar a cristales de zeolita (e).

Otro esquema genérico correspondiente al proceso de síntesis de zeolitas, se observa en la **Figura 5**, y es el propuesto por Coker (Coker, *et al.* 1998), el cual comienza con una copolimerización de los iones silicato y aluminato dando lugar a un gel, para posteriormente pasar por una serie de fases (hidrolisis, condensación, asociación y precipitación), hasta llegar a su fase estable; y es que a lo largo del proceso de formación de la zeolita, que involucra numerosas especies en fase cristalina y amorfa, se tiene lugar a diversas reacciones de disolución, polimerización y despolimerización, condensación, precipitación y cristalización, y todo ello hace que la síntesis sea muy susceptible a la modificación de cualquier factor, que pueda provocar algún tipo de cambio físico, como tiempos de envejecimiento o maduración, tiempo de agitación y orden de adición de los reactivos. (Martínez, 2015).

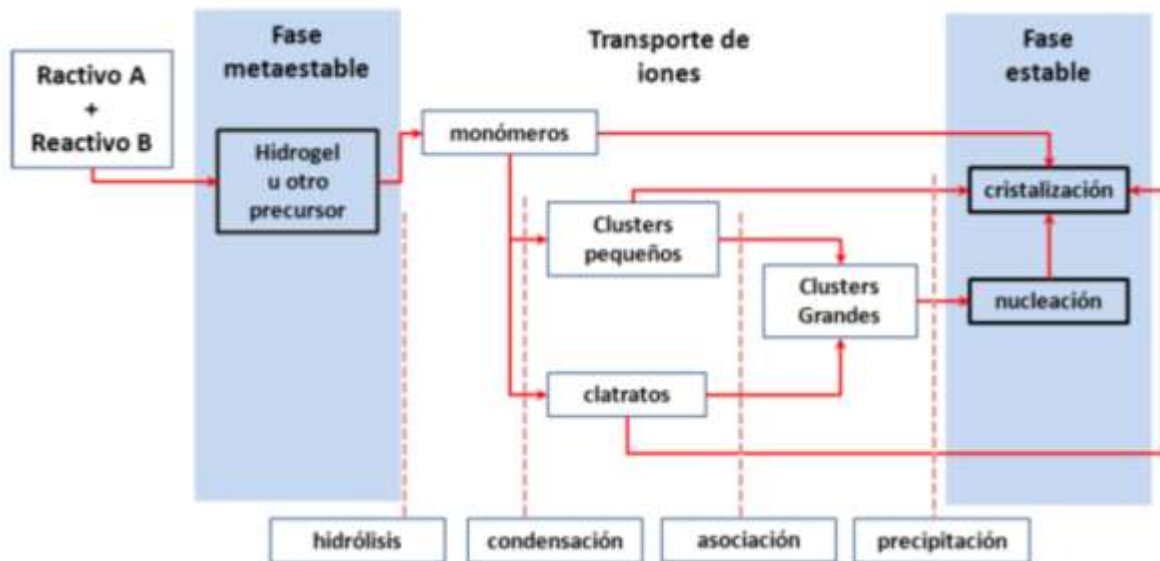
Debido a que se tienen muchos factores que se pueden modificar, es complicado predecir los productos de reacción a priori, y no es de extrañar que la mayoría de los avances en el campo de síntesis de zeolitas se hayan realizado mediante procesos de ensayo y error.

Figura 4. Esquema del mecanismo de cristalización de zeolitas propuesto; **a)** fase amorfa primaria; **b)** fase amorfa secundaria; **c)** nucleación; **d)** crecimiento cristalino; **e)** terminación cristales de zeolita



Fuente: Gómez, 2006

Figura 5. Esquema del proceso de cristalización de una zeolita



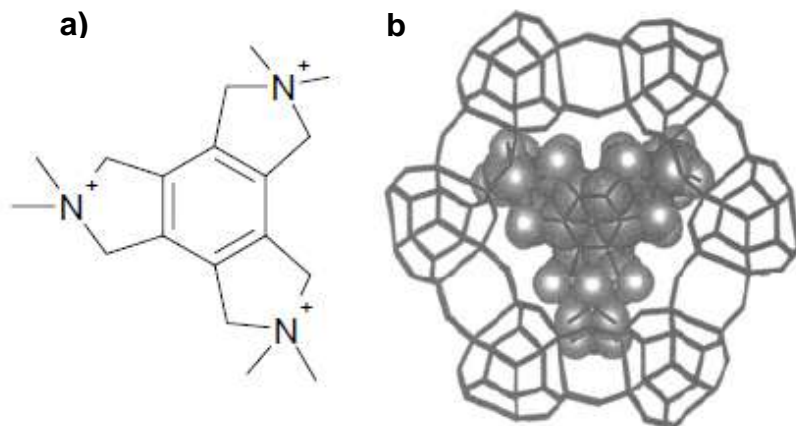
Fuente: Coker, *et al.* 1998

2.1.3.1 Directores en síntesis de zeolitas Uno de los grandes avances en la síntesis de materiales zeolíticos, ocurrió con los trabajos de Barrer y Denny, que consistió en la adición de moléculas orgánicas a los geles de síntesis. Este concepto dio lugar a nuevas estructuras y permitió el descubrimiento de nuevos tipos de zeolitas y nuevas composiciones en estructuras ya conocidas.

Estas moléculas orgánicas que se agregan son llamadas agentes directores de estructura ADEs, o “*templates*” en inglés, y producen un fenómeno que ocurre en los primeros pasos de cristalización, y por el cual las especies orgánicas organizan las unidades tetraédricas y definen una geometría particular, proporcionando así los bloques iniciales de construcción para una estructura dada, que son necesarios en los procesos de nucleación y crecimiento cristalino. Igualmente estas moléculas orgánicas ofrecen una función termodinámica al disminuir el potencial químico en la formación de la red zeolítica, ya que la inclusión de estas contribuyen a la estabilidad del conjunto debido a la formación de interacciones intermoleculares (enlaces de hidrógeno, interacciones de Van der Waals y electrostáticas) entre estas y la red microporosa. Igualmente los ADEs, ejercen también un control de pH en la síntesis, determinado por la basicidad y la solubilidad de las moléculas orgánicas, con lo cual se influye en la solubilidad y condensación de las unidades tetraédricas en la etapa de inducción, ya que los grupos hidroxilos influyen en las reacciones de equilibrio que ocurren en esta etapa, como ya se comentó. De esta manera, los ADEs pueden influir en el tipo de estructura microporosa que se cristalice (Gómez, 2006).

Un ejemplo del uso de ADEs, se dan en la síntesis de la ZSM-18, obtenida por el catión tricuaternario $C_{18}H_{36}N_3^{3+}$, donde se puede observar un verdadero efecto “*template*” o plantilla, cuando la geometría de la molécula orgánica y de la estructura zeolítica están estrechamente relacionada dando una simetría del ADE y la zeolita muy similares. Este ejemplo se puede observar en la **Figura 6**.

Figura 6. a) Estructura molecular del catión $C_{18}H_{36}N_3^{3+}$; b) Posicionamiento del catión en la zeolita ZSM-18



Fuente: Gómez, 2006

2.1.3.2 Semilla en síntesis de zeolitas Aplicar una semilla en síntesis de zeolitas es uno de los métodos más comunes de influir una reacción a la formación de determinadas tipos de estructuras. Una semilla es un agregado de la reacción que contiene la misma composición química de los precursores que se están agregando en la reacción, por tal influyen en la formación de un tipo de estructura cristalina del mismo tipo o similar al que presenta estructuralmente este agregado.

Como ya se habían comentado anteriormente, las cuatro etapas durante la síntesis de zeolitas son inducción ó prenucleación, nucleación, crecimiento cristalino y agotamiento de los nutrientes, sin embargo al agregar una semilla, ya se tienen núcleos cristalinos viables con una determinada estructura cristalina, por lo cual el crecimiento cristalino de la zeolita a ese tipo de estructura. Sin embargo, esto no quiere decir que con este tipo de agregado no existan las dos primeras etapas, sino que la mayoría de los precursores se irán adicionando al tipo de estructura zeolítica ya existente, produciendo un crecimiento de la misma, por lo cual no es raro que el producto final sea similar estructuralmente a la semilla (Gómez, 2006). Cabe recalcar también, que en este tipo de síntesis al agregar los precursores siempre se forma un gel que se encuentra en fase amorfa, caracterizada por el reordenamiento estructural constante, por lo tanto no es raro que en ciertos sectores del gel se formen núcleos cristalinos con estructuras diferentes, y que tengas un crecimiento cristalino, aunque no mayor al generado a partir de la semilla.

Clinoptilolita

La semilla utilizada en este trabajo es la clinoptilolita que sobresale debido a su abundancia, disponibilidad y bajo costo. Esta zeolitas es perteneciente a la familia de la heulandita ya que presenta una estructura similar a esta; su relación molar Si/Al es de 4 - 5,5 en la que predominan los iones de Na^+ y K^+ en forma natural. La fórmula molecular de la clinoptilolita es $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca}_{0,5}, \text{Sr}_{0,5}, \text{Ba}_{0,5}, \text{Mg}_{0,5})_6[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}] \cdot \sim 20\text{H}_2\text{O}$ (Olguín, 2010).

La serie heulandita-clinoptilolita (heu-clino) se caracteriza por sus cambios marcados en su relación de Si/Al y en la composición de cationes intercambiables, donde el potasio es el más común en la clinoptilolita. Además, debido a la poca presencia de iones Al^{+3} en la estructura cristalina esto le otorga a la clinoptilolita una mayor estabilidad térmica, en comparación con otras zeolitas. Los miembros de esta familia se distinguen por su contenido de silica; por lo que existen cuatro variedades de la serie heu-clino: heu, heu alta silica, clino de baja silica y clino de alta silica. La clino de alta silica se conoce simplemente como clinoptilolita, mientras que la de baja sílice se conoce como Clinoptilolita-Ca.

Tabla 5. Propiedades de la familia heulandita-clinoptilolita.

	Heulandita		Clinoptilolita	
	Alta silica		Baja silica (Ca)	
Si, Al	2.7-3.5		3.5-4.0	
Ca, Na, K	Ca >> Na	Ca > Na	Ca > Na	Ca < Na
	a < K	≥ K	≤ K	≥ K
	Metaheulandita B			
Formación (°C)	200	250	350	700(¿?)
Descomposición (°C)	350	400	450-550	750
Estabilidad a 20°C	Dias	Minutos	No hallado	
Meses a años				
DTA, efectos endotérmicos:	200 y 340°C		160°C	
Índice refractivo principal	1.505-1.496		1.490-1.478	
	γ→β		β→β	
	Cambios de	Temperatura	Durante el	Humedecimiento *
Con agua	+	+	+	+
Con metanol	-	-	-	+
v _i , cm ⁻¹	1035	1050	1065	1075

* material deshidratado a 300°C.

Fuente: Olguín, 2010

En este tipo de zeolitas los microporos localizados son canales y cavidades cuyas dimensiones pueden variar por diferentes circunstancias, tales como temperatura, constricciones, impurezas, defectos estructurales y porosidad secundaria. Las zeolitas de este tipo presentan una gran cantidad de agua, así como también de cationes intercambiables, dándole una alta capacidad de intercambio catiónico (CIC) y una gran estabilidad térmica.

Es debido a su estabilidad térmica, su resistencia a altas temperaturas, medios corrosivos y a irradiación ionizante, sus bajos valores de pH, su selectividad a cationes grandes de álcalis, tierra alcalina y algunos metales pesados, y su alta capacidad de adsorción sobre todo de NH₄⁺, que hacen que los usos de la clinoptilolita sean extremadamente diversos, entre las que se encuentra:

- Tratamiento de aguas residuales.
- Potabilización de agua.
- Suplemento dietético para animales.
- Tratamiento de residuos de granjas.
- Eliminación de amoníaco en piscifactorías.
- Modificación de suelo.
- Medio cultivo para plantas.

- Purificación y separación de gases.
- Manipulación de residuos nucleares.
- Materiales de construcción ligeros.
- Control de contaminación.
- Desodorizándote.
- Cuidado de mascotas.

Además de estas aplicaciones, la clinoptilolita también se utiliza en la fabricación de fertilizantes de liberación lenta, ya que la estructura cargada negativamente puede cargarse de nutrientes como lo son el potasio y el nitrógeno que pueden liberarse cerca del sistema de raíces donde son necesarios para el crecimiento de los cultivos.

Los estudios realizados a la clinoptilolita demuestran que su capacidad de intercambio catiónico (CIC) alcanza valores cercanos a los 150 mmol Kg⁻¹ (Haggerty y Bowman, 1994), y es por estos valores altos que este tipo de zeolita se usan para la eliminación de un gran número de cationes disueltos en soluciones acuosas. Entre los factores que afectan la capacidad de intercambio catiónico se encuentran la temperatura y el pH, así por ejemplo se encontró que la capacidad de adsorción del NH₄⁺ se incrementa con la disminución del pH (Kithome *et al.*, 1998), y que la capacidad preferencial de adsorción de los metales pesados, en esta zeolita, se lleva a cabo a pH entre 4 y 5 (Kesraoui-Ouki y Kavannagh, 1997). Igualmente, se encontró que la clinoptilolita a bajos valores de pH es muy estable en comparación con otras zeolitas (Kesraoui-Ouki y Kavannagh, 1997), y que también presentan una alta estabilidad térmica (700°C).

2.2 CULTIVOS DE RÁPIDO CRECIMIENTO

Los cultivos de rápido crecimiento se caracterizan porque su germinación se genera hasta 2 semanas después de su plantación, dependiendo del lugar donde se realiza el cultivo. Un ejemplo de estos cultivos es el cilantro (*Coriandrum sativum*), el cual se desarrolla mejor en climas templados, no soportando condiciones heladas ni calor extremo, con una temperatura preferentemente entre 13 a 28°C y su periodo de germinación se presenta aproximadamente de 7 a 10 días dependiendo de su variedad. Otros factores importantes a tener en cuenta dentro de su sitio de cultivo para maximizar el cultivo son la humedad relativa, la cual se debe encontrar a 75% de preferencia, el pH del terreno, que se recomienda mantener entre 6,8 y 5,5, y la electroconductividad del cultivo, de valores entre 1,5 y 3 mS o de 750 y 1500 ppm.

2.3 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

Los métodos de empleados para la caracterización de materiales primas, intermediarios y las zeolitas son la Difracción de Rayos-X de muestras Policristalinas (DRX), la cual, permite hacer identificación de fases y tipos de estructuras (Skoog *et al.*, 1998; Polonio, 1981); otra técnica, es la Fluorescencia de Rayos-X (FRX), la cual, permite la determinación de la concentración estructural de los cationes intercambiables y el armazón estructural (Skoog *et al.*, 1998), por último, la Absorción Atómica (AA), permite la caracterización constante de los precursores líquidos y los crudos de reacción de la síntesis de zeolitas (Skoog *et al.*, 1998).

3. MARCO DE ANTECEDENTES

De las más de 48 especies de zeolitas naturales conocidos, clinoptilolita es el más abundante en los suelos y sedimentos. Entre las zeolitas naturales, la clinoptilolita (Abadzic y Ryan 2001) es la más utilizado en las prácticas agrícolas, como una enmienda del suelo y para promover la retención de nitrógeno en los suelos (He et al., 2002; Ramesh, 2011), debido a eso la clinoptilolita ha sido objeto de diversos estudios que demuestran sus valiosas propiedades químicas, llevándolo a ser usadas en los diferentes sectores industriales, tales como el de la construcción, tratamientos de aguas, agricultura y muchos otros. Además, las investigaciones del uso de zeolitas en suelos agrícolas, determinaron que las zeolitas de tipo clinoptilolita arrojan los mejores resultados en crecimiento de cultivos y retención de nutrientes en el suelo; y es que debido a sus diversas propiedades la clinoptilolita se usa con éxito como un intercambiador iónico efectivo para el diseño de fertilizantes (Ackley y Yang, 1991; Inglezakis *et al.*, 2004).

3.1 USOS DE ZEOLITAS EN LA AGRICULTURA

Los agricultores en todo el mundo hacen su mayor esfuerzo para tratar de aumentar la producción de cultivos, y cada vez más utilizan diversos aditivos como fertilizantes y enmiendas para los suelos. Y es que la producción de cultivos depende en gran medida de la existencia y el mantenimiento de suelos agrónomos y fértiles, lo que conlleva a tener un conocimiento amplio de la mineralogía y geoquímica, de los elementos en el suelo.

Las zeolitas por sus propiedades únicas de intercambio iónico, hidratación y adsorción tienen un considerable potencial en las diversas variedades de procesos agrícolas. De este modo es que la “zeoagricultura” se compromete a aportar de manera significativa en la tecnología agrícola durante muchos años.

El uso de zeolitas en la agricultura inicio en la década de 1960 en Japón, donde los agricultores japoneses usaban rocas de zeolita desde hacía años para controlar el contenido de humedad y aumentar el pH de los suelos. Además, pequeñas adiciones de zeolitas agregadas en la dieta normal de los cerdos, pollos y rumiantes resultaban en un incremento de la masa corporal y en general, en la salud del animal (Mumpton, 1984). Aunque estos resultados, son preliminares y no se habían sustentado en publicaciones, conlleva a que las zeolitas rápidamente se convirtieran en el tema de investigación de docenas de laboratorios agrícolas.

Las zeolitas presentan diversas aplicaciones potenciales para la agricultura (Ramesh *et al.*, 2010; Ramesh, 2011), entre las cuales se pueden destacar:

Mejoramiento de las propiedades microbianas y físico químicas del suelo: La zeolitas naturales se han utilizado ampliamente para mejorar el entorno físico del suelo, especialmente en suelos pobres arenosos y arcillosos (Abdi *et al.*, 2006). Igualmente, las zeolitas se han utilizado como acondicionadores del suelo (Bansawal *et al.*, 2006), y un estudio demostró que la aplicación de zeolita en el momento de la siembra de soja alentó a la iniciación de la fenología vegetativa en suelo alofónico (Khan *et al.*, 2008). La aplicación de la zeolita natural aumenta el nitrógeno disponible, fósforo, calcio y magnesio del medio (Abdi *et al.*, 2006), e igualmente la CIC del suelo puede aumentarse mediante el uso de zeolitas como enmiendas del suelo (DeSutter y Pierzynski, 2005). También, se ha encontrado que al modificar suelos con zeolitas se produce un aumento en la biomasa microbiana y la incorporación de C14 (Chander y Joergensen, 2002), así como diferentes respuestas de la población microbiana del suelo a la modificación con zeolitas (Mühlbachová y Simon, 2003).

Mejora en la eficiencia del uso de nitrógeno: Existen varios informes que muestran que la adición de zeolita a la fuente de nitrógeno mejora su eficiencia (Gruener *et al.*, 2003; McGilloway *et al.*, 2003; Řehakova *et al.*, 2004; Kavoosi, 2007). Las zeolitas pueden modificar la superficie del suelo con portadores de aniones logrando así una liberación lenta de nutrientes (Bansawal *et al.*, 2006), e igualmente, su alto potencial como fertilizantes de nitrógeno disminuiría los problemas ambientales y aumentaría la eficiencia de los fertilizantes (Millán *et al.*, 2008). También se ha comprobado que cuando la zeolita se mezcla con nitrógeno, fósforo, y compuestos de potasio, hay un mejoramiento la acción de compuestos de liberación lenta como los fertilizantes, tanto horticultura como en cultivos extensivos (Dwairi, 1998a). Las zeolitas naturales tienen tendencia alta en la selectividad del amonio (Kithome *et al.*, 1998), y es que en general, el principal uso de zeolitas en la agricultura es para la captura de nitrógeno, almacenamiento y liberación lenta, y es que se ha demostrado que las zeolitas, con su selectividad específica para el amonio (NH_4^+), pueden asumir este catión de manera específica en estiércol, compost o fertilizantes amoniacaes, reduciendo las pérdidas de nitrógeno en el medio ambiente. Un ejemplo se observa en el estudio de Millán *et al.* (2008), en el cual es posible obtener un aumento en la eficiencia de los fertilizantes de nitrógeno en los cultivos de forraje cuando se utilizan clinoptilolita nitrogenada en comparación con el uso de urea.

La clinoptilolita es una de las zeolitas que más se utilizan en el mejoramiento de la eficiencia del uso de nitrógeno, esto se debe sus canales internos que son ocupados por el amonio, permitiendo una absorción progresiva y lenta del nitrógeno por parte de los cultivos (Millán *et al.*, 2008), lo que también reduce drásticamente la nitrificación, conversión de amonio a nitrato (Petrovic, 1990).

Mejora en la eficiencia del uso de fósforo: Las zeolitas se han utilizado para controlar la liberación de los componentes en fertilizantes, demostrando su capacidad de solubilización de minerales de fosfato, lo que conduce a la absorción de fósforo mejorado y rendimiento de los cultivos. Una investigación llevada a

cabo para estudiar los efectos de la clinoptilolita saturada de potasio y de amonio, en la disponibilidad del fósforo, reveló que dicha clinoptilolita puede aumentar la solubilidad del fósforo al tiempo que proporciona potasio y amonio al suelo, un efecto positivo para el crecimiento vegetal (Hua *et al.*, 2006).

Una mayor eficiencia de abonos orgánicos: Se ha dicho que las zeolitas, con su selectividad específica para el amonio (NH_4^+), pueden asumir este catión específico de cualquier estiércol, compost o fertilizantes amoniacaes que se use, lo que reduce las pérdidas de nitrógeno para el medio ambiente, además de aumentar la solubilización de minerales de fósforo. Experimentos como el de Leggo (2000) revelaron que la zeolita añadida al estiércol de aves sirvió como un fertilizante eficaz y acondicionador de suelos, y es que la mayor parte del estiércol amoniacal retenido por la zeolita, no está al alcance de las bacterias nitrificantes debido al pequeño tamaño de poro de la red cristalina (Ramesh, 2011).

Mejora en la eficiencia del uso del agua: Las zeolitas poseen la capacidad de retención de agua en sus poros permitiendo una liberación lenta y prolongada. Estudios de campo mostraron claramente que las zeolitas actúan como enmiendas del suelo para la producción de cultivos que mejoran el agua disponible para las plantas e igualmente demuestran que las zeolitas aumentan la eficiencia del uso del agua en las plantas de fresa (Abdi *et al.*, 2006).

Mejora del rendimiento en los cultivos: La adición de zeolitas aumenta el rendimiento de los cultivos, en diferentes tipos de suelos. En Japón, las zeolitas han sido ampliamente reconocidas como aditivos en suelos para mejorar las capacidades de retención de nutrientes y de agua. Estudios realizados en campos de arroz, arrojaron una mejora del 63% en la cantidad de nitrógeno disponible en el suelo, después de haber añadido 40 toneladas de zeolitas por acre de tierra, junto con el fertilizante estándar (Mumpton, 1984). La Sección de Mejoramiento de la Agricultura del Gobierno de la Prefectura de Yamagata, Japón, informó que tras la adición de 4 a 8 toneladas de zeolita por acre, hubo un aumento significativo en los rendimientos de trigo (13-15%), berenjenas (19-55%), manzanas (13-38%) y zanahorias (33%) (Mumpton, 1984).

Remediación de contaminantes producidos por metales pesados y lixiviación: La reducción de metales pesados (Cd, Pb, Cr, Zn, Cu, etc.) en los suelos es fundamental para optimizar la producción agrícola sobre todo en suelos contaminados. Aunque la eliminación de metales pesados en zonas contaminadas es muy difícil debido a que persisten en el suelo durante períodos muy largos, las zeolitas pueden usarse para inmovilizar dichos metales, ya que tienen una alta capacidad de intercambio catiónico atrayendo iones positivos cargados y, por lo tanto, son ampliamente utilizados para el secuestro de contaminantes catiónicos como los metales pesados (Kumar *et al.*, 2007). En consecuencia, las zeolitas son capaces de retener metales pesados del suelo debido a su alta afinidad por ellos (Mühlbachová y Simon, 2003; Tsadilas, 2000). Estudios acerca de la adsorción de Pb en suelos y zeolitas, informaron que la clinoptilolita adsorbe 20-30 veces más plomo que el suelo, conduciendo a una

disminución de las concentraciones de Pb en el suelo, y logrando con solo un 1% de zeolita añadida una capacidad de retención de Pb del $3,6 \text{ mmol kg}^{-1}$ o 750 mg kg^{-1} (Ponizovsky, 2003).

Otro de los contaminantes es producido por la lixiviación de aditivos, como fertilizantes industriales, herbicida y plaguicidas que se descomponen en peligrosos compuestos para el medio ambiente. Un estudio realizado demostró que la adición de zeolitas en ureas para cultivos de tomate, redujeron en un 52% la formación de lixiviados en forma de NO_3^- y NH_4^+ , a la vez que produjo un aumento del 40% en la producción (Jhon *et al.*, 2003). Igualmente, se demostró que la aplicación de zeolitas en suelos agrícolas retarda en 300% el tiempo de circulación de contaminantes a 30 cm de profundidad (De La Torre *et al.*, 2001).

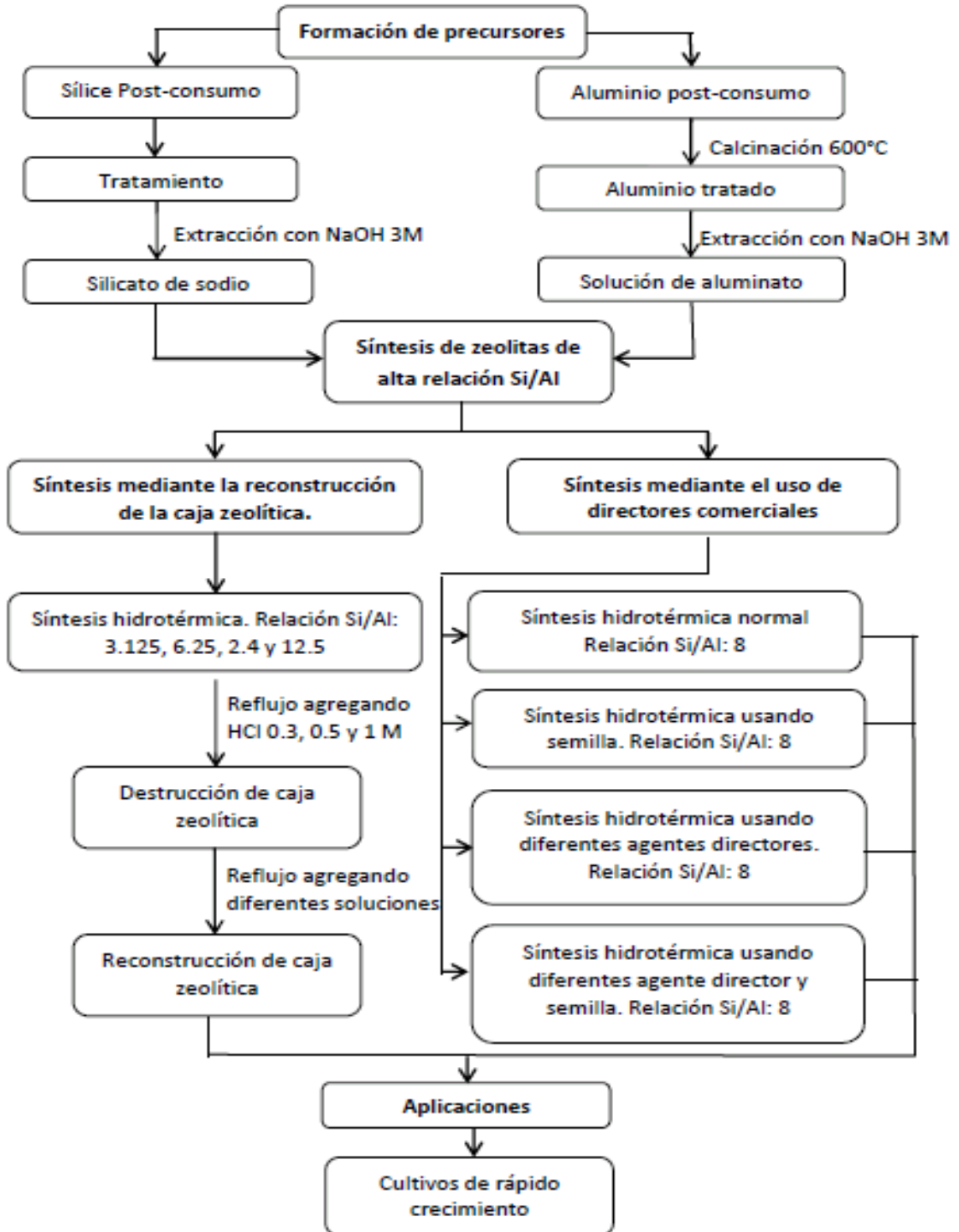
Tratamiento de aguas residuales: Las zeolitas, debido a sus propiedades absorbentes, son una de las opciones más prometedoras para este fin (Tashauoei *et al.*, 2010), y es que resultados indican que las zeolitas naturales tienen un gran potencial para eliminar las especies catiónicas de metales pesados de las aguas residuales industriales (Erdem *et al.*, 2004). Diferentes tipos de zeolitas son cada vez más utilizadas como intercambiadores de amonio en tratamientos de aguas residuales (Hedström, 2001), y como tamices moleculares en procesos industriales de limpieza en mezclas líquido-gas, debido a su naturaleza química y estructura porosa (Nesterenko, 2007). Entre las zeolitas, la clinoptilolita es conocida por su capacidad para eliminar el amonio de las aguas contaminadas (Rahmani y Mahvi, 2006).

4. HIPÓTESIS

Es posible sintetizar zeolitas de alta relación molar de Si/Al a partir de sílice y aluminio post-consumo, utilizando medicamentos comerciales como directores; para aplicarlas en la agricultura de cultivos hidropónicos.

5. METODOLOGIA

Figura 7. Representación general de la metodología experimental

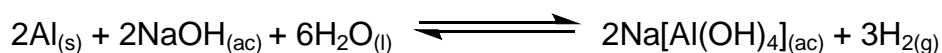


5.1 FORMACIÓN DE PRECURSORES

5.1.1 Aluminato de sodio El aluminato de sodio a partir de una fuente de aluminio y una fuente de sodio.

5.1.1.1 Calcinación Para el obtener el aluminio se tomó 50g de anillas de latas, se lavaron y se calcinaron a 600°C durante una hora. Al terminar este tiempo las anillas calientes son sacadas del horno e introducidas en agua con hielo, esto con el fin de generar un choque térmico, permitiendo más tarde trozar el aluminio en pedazos pequeños.

5.1.1.2 Síntesis del aluminato de sodio Para sintetizar aluminato de sodio se tomaron 10,64g de aluminio calcinado, y se hizo reaccionar con 131,350 mL de NaOH 3M, siguiendo la siguiente reacción.



El producto de esta reacción se filtró obteniendo una solución de aluminato de sodio.

5.1.1.3 Determinación de la concentración A la solución obtenida de aluminato de sodio se le cuantifico el aluminio usando absorción atómica para aluminio empleando un espectrómetro de absorción atómica marca PELKIN ELMER 372 ubicado en la Universidad Industrial de Santander. Se trabajó con una llama reductora de óxido nitroso de color rosado, en un rango de trabajo entre 6 a 30mg/L de aluminio y empleando una solución de KCl al 0,5% p/v.

5.1.2 Silicato de sodio El aluminato de sodio a partir de una fuente de silicio y una fuente de sodio.

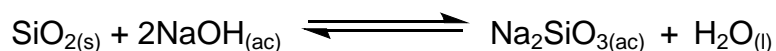
5.1.2.1 Tratamiento sílice post-consumo La sílice post-consumo fue recogida de los laboratorios de química orgánica de la Universidad Industrial de Santander. A esta sílice post-consumo se le removieron manualmente contaminantes macroscópicos tales como: algodones, fragmentos de vidrios, entre otros. Posteriormente, se lavó en columna tal como se ilustra en la Figura 8 (a y b), haciendo fluir etanol comercial al 95% por más de 12 horas, con el fin de remover la mayor cantidad de sustancias adsorbidas por la sílice. Al terminar del lavado, la sílice se dejó secar a 90°C, removiendo el etanol remanente y posteriormente se

le adicionó peróxido de hidrógeno comercial (aproximadamente 1L de peróxido por cada 1,15 L de sílice) y se irradió con luz ultravioleta a 366nm en una cámara UV (CAMAG) durante 8 horas (intervalos de 10 minutos de radiación y 10 minutos de reposo) induciendo reacciones de foto-oxidación. Finalmente se procedió a lavar la sílice con agua tipo 1 en columna, hasta lograr que el líquido eluyente fuese incoloro tal como se muestra en la Figura 8(c), y por último, se calcinó a 600°C durante 12 horas en un recipiente de arcilla para asegurar la eliminación del material orgánico remanente. La sílice calcinada es almacenada en un recipiente de plástico.

Figura 8. Proceso de purificación de la sílice post-consumo. **a)** Lavado con etanol en columna, **b)** líquido eluyente inicial y **c)** final de lavado con etanol.



5.1.2.2 Síntesis de silicato de sodio En la síntesis de silicato de sodio a partir de la sílice tratada, en un recipiente de polietileno de alta densidad se tomaron 4 g de sílice SiO₂, y se hizo reaccionar con 44,378 mL de NaOH, durante 6 horas a una temperatura de 90°C con una agitación constante de 750 rpm. Asumiendo que la muestra tratada está compuesta en su totalidad por sílice SiO₂, la reacción que se da es la siguiente:



La muestra obtenida se filtró al vacío, obteniendo la solución de silicato de sodio.

5.1.2.3 Determinación de la concentración Se le cuantifico el silicio a la solución obtenida empleando un espectrómetro de absorción atómica marca THERMO ELECTRON ubicado en la Universidad Industrial de Santander. Se

trabajó con una llama reductora de óxido nitroso-acetileno de color amarillento, en un rango de trabajo entre 30 a 150mg/L de silicio.

5.2 SÍNTESIS DE ZEOLITAS DE ALTA RELACIÓN Si/Al POR RECONSTRUCCIÓN DE LA CAJA ZEOLÍTICA

5.2.1 Síntesis hidrotérmica de zeolitas Mediante síntesis hidrotérmica se quiso sintetizar una zeolita de alta relación molar Si/Al, para lo cual se realizaron ensayos agregando los precursores en una relación molar Si/Al de 3,125, 2,4, 6,25 y 12,5. Estos ensayos se realizaron variando factores tiempo de envejecimiento, tiempos de maduración y tiempo de agitación.

Relación molar Si/Al 3,125

Para la síntesis de zeolitas con una relación molar Si/Al de 3,125 se trabajaron dos diferentes rutas de reacción, guardando una relación estequiometria de Si/Al de 3,125 en los precursores. 1). Se agregaron en un autoclave de teflón gota a gota la solución de silicato de sodio y la solución de silicato de aluminio, posteriormente se puso el autoclave en un baño de glicerina a 90°C y con una agitación de 750 rpm, por 20 minutos. Enseguida se colocó en envejecimiento por 8 horas a 90°C, y después se puso a maduración por 16 horas. El producto obtenido se filtró, se lavó con agua destilada y se secó a 90°C por 24 horas; la primera muestra obtenida se denominó *SIN1*, sin embargo con el fin de tener más muestra se repitió el procedimiento obteniendo la muestra *SIN7*. 2). En un autoclave de teflón con una agitación de 750 rpm, se agregaron gota a gota la solución de silicato de sodio y la solución de silicato de aluminio, posteriormente se dejó por otros 30 minutos. Enseguida se colocó en maduración por 5 días. El producto obtenido se filtró, se lavó con agua destilada y se secó a 90°C por 24 horas; este solido se denominó *SIN4*.

Cada uno de los productos obtenidos se caracterizaron por difracción de rayos X de muestras policristalinas.

Matemáticamente las cantidades de los precursores a agregar, se define por la siguiente expresión:

$$X\text{mL de silicato} \left(\frac{W \text{ g de Si}}{L \text{ silicato}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Si}}{28,08\text{g Si}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Al}}{3,125 \text{ mol Si}} \right) \left(\frac{26,97\text{g Al}}{1 \text{ mol Al}} \right) \left(\frac{L \text{ aluminato}}{Z \text{ g Al}} \right) \\ = Y\text{mL de aluminato}$$

Donde W es la concentración en g/L del silicio en el silicato, y Z es la concentración en g/L del aluminio en el aluminato.

Relación molar Si/Al 2,4

En la síntesis de zeolitas de relación molar Si/Al de 2,4, guardando esta relación estequiométrica de precursores, se trabajó con la siguiente ruta de reacción. En un autoclave de teflón con una agitación de 750 rpm, se agregaron gota a gota la solución de silicato de sodio y la solución de silicato de aluminio, posteriormente se dejó por otros 20 minutos. Enseguida se colocó en maduración por 24 horas. El producto obtenido se filtró, se lavó con agua destilada y se secó a 90°C por 24 horas, y se llamó a la muestra *S/N 8*; este se caracterizó por difracción de rayos x de muestras policristalinas.

Matemáticamente las cantidades de los precursores a agregar, se define por la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \text{X mL de silicato} \left(\frac{W \text{ g de Si}}{\text{L silicato}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Si}}{28,08 \text{ g Si}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Al}}{2,4 \text{ mol Si}} \right) \left(\frac{26,97 \text{ g Al}}{1 \text{ mol Al}} \right) \left(\frac{\text{L aluminato}}{Z \text{ g Al}} \right) \\ = Y \text{ mL de aluminato} \end{aligned}$$

Donde W es la concentración en g/L del silicio en el silicato, y Z es la concentración en g/L del aluminio en el aluminato.

Relación molar Si/Al 6,25

Para la síntesis de zeolitas con una relación molar Si/Al de 6,25 se trabajaron dos diferentes rutas de reacción, guardando dicha relación estequiometría en los precursores. 1). En un autoclave de teflón con una agitación de 750 rpm, se agregaron gota a gota la solución de silicato de sodio y la solución de silicato de aluminio, posteriormente se dejó por otros 30 minutos. Enseguida se colocó en envejecimiento por 8 horas a 90°C. El producto obtenido se filtró, se lavó con agua destilada y se secó a 90°C por 24 horas; este sólido se denominó *S/N2*. 2). En un autoclave de teflón con una agitación de 750 rpm, se agregaron gota a gota la solución de silicato de sodio y la solución de silicato de aluminio, posteriormente se dejó por otros 30 minutos. Enseguida se colocó en maduración por 5 días. El producto obtenido se filtró, se lavó con agua destilada y se secó a 90°C por 24 horas; este sólido se denominó *S/N5*.

Cada uno de los productos obtenidos se caracterizaron por difracción de rayos X de muestras policristalinas.

Matemáticamente las cantidades de los precursores a agregar, se define por la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \text{X mL de silicato} \left(\frac{W \text{ g de Si}}{\text{L silicato}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Si}}{28,08 \text{ g Si}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Al}}{6,25 \text{ mol Si}} \right) \left(\frac{26,97 \text{ g Al}}{1 \text{ mol Al}} \right) \left(\frac{\text{L aluminato}}{Z \text{ g Al}} \right) \\ = Y \text{ mL de aluminato} \end{aligned}$$

Donde W es la concentración en g/L del silicio en el silicato, y Z es la concentración en g/L del aluminio en el aluminato.

Relación molar Si/Al 12,5

Para la síntesis de zeolitas con una relación molar Si/Al de 12,5 se trabajaron dos diferentes rutas de reacción, guardando dicha relación estequiometría en los precursores. 1). En un autoclave de teflón con una agitación de 750 rpm, se agregaron gota a gota la solución de silicato de sodio y la solución de silicato de aluminio, posteriormente se dejó por otros 30 minutos. Enseguida se colocó en envejecimiento por 8 horas a 90°C. El producto obtenido se filtró, se lavó con agua destilada y se secó a 90°C por 24 horas; este sólido se denominó *SIN3*. 2). En un autoclave de teflón con una agitación de 750 rpm, se agregaron gota a gota la solución de silicato de sodio y la solución de silicato de aluminio, posteriormente se dejó por otros 30 minutos. Enseguida se colocó en maduración por 5 días. El producto obtenido se filtró, se lavó con agua destilada y se secó a 90°C por 24 horas; este sólido se denominó *SIN6*.

Cada uno de los productos obtenidos se caracterizaron por difracción de rayos X de muestras policristalinas.

Matemáticamente las cantidades de los precursores a agregar, se define por la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \text{X mL de silicato} \left(\frac{W \text{ g de Si}}{L \text{ silicato}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Si}}{28,08 \text{ g Si}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Al}}{12,5 \text{ mol Si}} \right) \left(\frac{26,97 \text{ g Al}}{1 \text{ mol Al}} \right) \left(\frac{L \text{ aluminato}}{Z \text{ g Al}} \right) \\ = Y \text{ mL de aluminato} \end{aligned}$$

Donde W es la concentración en g/L del silicio en el silicato, y Z es la concentración en g/L del aluminio en el aluminato.

5.2.2 Destrucción de la caja zeolítica A partir de la muestra *SIN4*, se procedió a tomar la siguiente ruta de reacción que permitió desaluminizar la muestra zeolítica a la vez que destruyó la caja zeolita del sólido. En un balón se colocó la muestra *SIN4* y se le agregó una solución de HCl 1M, en una relación 1g=100 mL HCl. Enseguida se puso a reflujo, sobre baño de aceite a 100 °C por 6 horas, con una agitación constante a 750 rpm. Posteriormente el producto obtenido se filtró, se lavó con agua destilada y se secó a 90°C por 24 horas; el sólido obtenido se denominó *DES1*.

La misma ruta de experimentación se utilizó variando la concentración de la solución de HCl en 0,5 y 0,3 M; los sólidos obtenidos se llamaron *DES 2* y *DES3*.

A partir de los resultados obtenidos, se determinó utilizar una solución de 0,3 M de HCl, y se procedió a realizar la misma ruta, aunque aumentando la cantidad de precursores, para la muestra *SIN7*, obteniendo el sólido *DES4*; y para la muestra *SIN8* obteniendo el sólido *DES5*.

Cada uno de los productos obtenidos se caracterizaron por difracción de rayos X de muestras policristalinas.

5.2.3 Reconstrucción de la caja zeolítica A partir de los datos obtenidos, se seleccionó a las muestras *DES4* y *DES5* para realizarles una reconstrucción de la caja zeolítica a partir de soluciones de NaOH 1M, NaOH 2M, NaOH 3M, crudo de reacción y agua. En un balón de 25 mL se colocaron 0,5 g de la muestra y se le agregó 15 mL de la solución indicada. Enseguida se colocó a reflujo, sobre baño de aceite, a 90°C por 6 horas con agitación constante a 500 rpm. Posteriormente se el producto obtenido se filtró, se lavó con agua destilada y se secó a 90°C por 24 horas.

Los sólidos obtenidos a partir de la muestra *DES4* se llamaron *REC1*, *REC2*, *REC3*, *REC4*, y *REC5* en orden de las soluciones; igualmente los sólidos a partir de la muestra *DES5* se llamaron *REC6*, *REC7*, *REC8*, *REC9* y *REC10*.

Cada uno de los productos obtenidos se caracterizaron por difracción de rayos X de muestras policristalinas.

5.3 SÍNTESIS DE ZEOLITAS DE ALTA RELACIÓN Si/Al CON EL USO DE DIRECTORES CON Y SIN SEMILLA

A partir de los datos obtenidos, se quiso sintetizar una zeolita con una relación molar Si/Al de 8, utilizando agentes directores comerciales con y sin semilla de clinoptilolita comercial. Los agentes directores, en orden que se utilizaron son: Vitamina C, Hioscina, Lidocaína, Benzocaína, Bupivacaina, Cefradina y Amitriptilina; las cuales tienen una concentración de 1.000 ppm, a excepción de la Vitamina C que se encuentra a 4.000 ppm.

En un autoclave de teflón se agregó 10 mL del agente director seleccionado, posteriormente con una agitación de 750 rpm, y guardando la relación estequiometrica de los precursores, se agregaron gota a gota la solución de silicato de sodio y la solución de silicato de aluminio, y se dejó por 20 minutos. Enseguida se colocó en maduración por 5 días, y después se puso a envejecimiento por 24 horas. . El producto obtenido se filtró, se lavó con agua destilada y se secó en un horno a 370°C por 4 horas, para eliminar la parte orgánica de los agentes directores; este se caracterizó por difracción de rayos x de muestras policristalinas.

Matemáticamente las cantidades de los precursores a agregar, se define por la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} X \text{ mL de silicato} \left(\frac{W \text{ g de Si}}{L \text{ silicato}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Si}}{28,08 \text{ g Si}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Al}}{8 \text{ mol Si}} \right) \left(\frac{26,97 \text{ g Al}}{1 \text{ mol Al}} \right) \left(\frac{L \text{ aluminato}}{Z \text{ g Al}} \right) \\ = Y \text{ mL de aluminato} \end{aligned}$$

Donde **W** es la concentración en g/L del silicio en el silicato, y **Z** es la concentración en g/L del aluminio en el aluminato.

Los sólidos obtenidos se llamaron *DIR1*, *DIR2*, *DIR3*, *DIR4*, *DIR5*, *DIR6* y *DIR7* en orden de los agentes directores.

El mismo procedimiento se repitió, pero esta vez agregando 0,5 g de clinoptilolita comercial como semilla al inicio de la reacción en el autoclave de teflón. Los sólidos obtenidos se llamaron *DIR8*, *DIR9*, *DIR10*, *DIR11*, *DIR12*, *DIR13* y *DIR14* en orden de los agentes directores.

Como muestras de control el mismo procedimiento se realizó sin utilizar el agente director sin semilla, obteniendo el sólido llamado *CON1*, y con semilla, obteniendo el sólido *CON2*.

5.4 PRUEBAS EN CULTIVOS DE RÁPIDO CRECIMIENTO

Se procedió a realizar pruebas en cultivos de cilantro, agregando muestras de los productos zeolíticos sintetizados. Los sólidos utilizados en estas pruebas son las muestras *SIN7*, *SIN8*, *DES4*, *DES5*, *REC4*, *REC9*, *CON1*, *CON2*, *DIR3* y *DIR10*, más un recipiente que corresponderá al de control en el cual no se agregara muestra, para un total de 11 cultivos.

Para estas pruebas se utilizaron botellas plásticas de 2 litros cortadas finamente a la mitad, a las cuales se les perforo unos huecos en el fondo, para que puedan circular en las macetas el agua y nutrientes, no quedándose estancadas, y se amarraron con alambre a los vidrios de la ventana de laboratorio, de modo que consiguieran la mayor cantidad de luz solar posible. Adicionalmente, se les agregó un sistema de riego por goteo, utilizando equipos de macrogoteo que se conectaban a botellas plásticas encima de los macetas plásticas, los cuales mediante gravedad proporcionaban el agua y nutrientes necesarios a los cultivos.

En cada recipiente se agregó 100 gramos de tamo de arroz, el cual se sondeó de una muestra más grande con el fin de tomar una muestra aleatoria y equitativa; posteriormente a cada recipiente con tamo de arroz se le abrió una zanja en la mitad para colocar 0,4 gramos de las 10 muestras utilizadas en las pruebas en el orden ya previsto e igualmente se agregó semillas de cilantro esparcidas a 1 pulgada aproximadamente una de otra, hasta llenar completamente la zanja; también, se mantuvo un cultivo de control al cual solo únicamente se le agregaron las semillas. Posteriormente, se cierra la zanja y se le suministro agua de grifo mediante el sistema de riego, con un promedio aproximado de 4 gotas por minuto, y el cual se ajustó únicamente durante el día, para aprovechar la luz solar, y se mantuvo en constante movimiento para poder regar la mayor área posible de los cultivos.

Pasada dos semanas de prueba se le cambio el suministro de agua por una solución, que se realizó mezclando 10 gramos de gallinaza en agua hasta alcanzar 10 litros, la cual se filtró y posteriormente se agregó mediante el sistema de riego. La mezcla de gallinaza se realizó dos veces, razón por lo cual se agregaron un total de 20 litro de la solución, divididos entre los 11 cultivos. Al finalizar el riego con la mezcla de gallinaza, se preparó una mezcla de nutriente con agua hasta alcanzar los 10 litros, y se agregó con sistema de riego, dividido entre los 11 cultivos. Finalmente, se volvió a agregar otros 10 litros de la solución de gallinaza, y se dio por terminado la prueba con los cultivos.

Durante la prueba, cada cierto tiempo se tomó un registro manual y fotográfico del crecimiento de los cultivos para cada una de los 11 macetas.

6. RESULTADOS Y DISCUSION

6.1 FORMACIÓN DE PRECURSORES

Las materias primas utilizadas para la formación de los precursores fueran sílice y anillas de latas las cuales fueron analizadas por Fluorescencia de Rayos X (FRX) y Difracción de Rayos x (DRX).

6.1.1 Aluminato de sodio

6.1.1.1 Caracterización del aluminio Las anillas de latas fueron analizadas por Fluorescencia de Rayos X (FRX), lo que permito determinar la concentración en porcentaje en peso de cada uno de los elementos presentes en ellas. Como se observa en la **Tabla 6**, su componente principal es el aluminio con un 92,65%, seguido por el magnesio con 4,42%, el silicio con 1,39% y el manganeso con 0,46% entre otros.

Tabla 6. Fluorescencia de Rayos X de las anillas de latas.

<i>Elemento</i>	<i>Concentración</i>
Al	92,65%
Mg	4,42%
Si	1,39%
Mn	0,36%
Fe	0,29%
Ca	0,16%
P	0,15%
Na	0,14%
Cl	0,13%
K	0,10%
S	0,09%
Cu	0,05%
Zn	0,02%
Ti	0,01%
V	0,01%
Ga	0,01%
Cr	76 ppm
Ni	70 ppm
Zr	11 ppm

En la fabricación de estas anillas, se usa una aleación de aluminio-magnesio el cual se conoce industrialmente con el número 5154, siendo una aleación de alta resistencia. Este número de 4 cifras es una designación industrial, y en el cual el primer dígito indica el tipo de aleación, de acuerdo con su elemento minoritario de mayor proporción; el segundo indica las aleaciones específicas, en la aleación; y los dos últimos indican la aleación específica de aluminio o la pureza del mismo (Escobar, 2011).

Según el número Industrial, 5154 para la fabricación de las anilla, el primer dígito indica al magnesio como el elemento minoritario de mayor proporción, el segundo señala una aleación específica de aluminio y finalmente los dos últimos números especifican que presenta impurezas atribuidas principalmente al silicio, lo cual es concordante con los resultados obtenidos en FRX. Finalmente, ahí que decir que el alto porcentaje de aluminio presente en las anillas de latas, las hace una buena fuente de aluminio para la preparación de los precursores en la síntesis de zeolitas.

6.1.1.2 Caracterización del aluminio calcinado Al aluminio calcinado se le realizó un análisis elemental por Fluorescencia de rayos X (FRX), el cual muestra los porcentajes de los elementos presentes. Los resultados en la Tabla 7, muestran que el porcentaje de aluminio es mayoritario con el 64,97%, seguido del magnesio con el 28,48% y el silicio con el 3,10%.

Al comparar los resultados con los obtenidos en la Fluorescencia antes de calcinar las anillas, podemos observar una disminución en el porcentaje de aluminio, el cual puede atribuirse a la oxidación del aluminio frente al oxígeno presente en el aire y en el agua, al momento en que se realiza el choque térmico formando óxidos e hidróxidos de aluminio. Otros elementos como el magnesio, silicio y el hierro, muestran una variación significativa en su porcentaje de concentración debido a la disminución en porcentaje del aluminio, pero estas no se ven afectadas por la oxidación.

Tabla 7. Fluorescencia de Rayos X de las anillas calcinadas.

Elemento	Concentración
Al	64,97%
Mg	28,48%
Si	3,10%
Fe	1,03%
Mn	0,65%
Ca	0,50%
Na	0,43%
K	0,24%
Cl	0,16%

S	0,12%
C	0,11%
P	0,07%
Zn	0,07%
Ga	0,02%
Ni	0,02%
V	0,01%
Ti	0,01%
Cr	75 ppm
Zr	27 ppm

6.1.1.3 Caracterización de la solución de aluminato de sodio Siguiendo el procedimiento establecido se obtuvo la solución de aluminato de sodio en medio acuoso, a la cual se le determinó su concentración de aluminio, empleando absorción atómica para aluminio. Los resultados obtenidos al momento de la cuantificación, permitieron realizar una curva de calibración la cual se observa en la **Figura 9**, y con la cual se obtuvo una concentración de aluminio de 52530,45 ppm.

El producto sólido resultante de la reacción, se analizó por Fluorescencia de Rayos X, y se comparó con los resultados obtenidos por las anillas antes y después de calcinar. Los resultados se muestran en la **Tabla 8**.

Figura 9. Curva de calibración de aluminio (Gráfica realizada en software Microsoft Office Excel 2010)

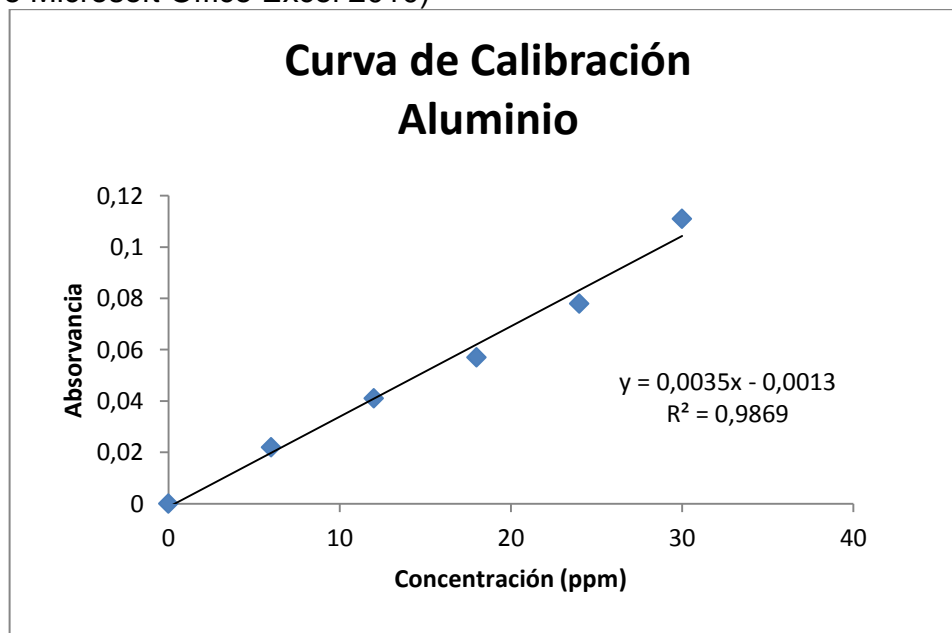


Tabla 8. Comparación FRX de las anillas de aluminio sin calcinar, calcinadas y luego de la extracción

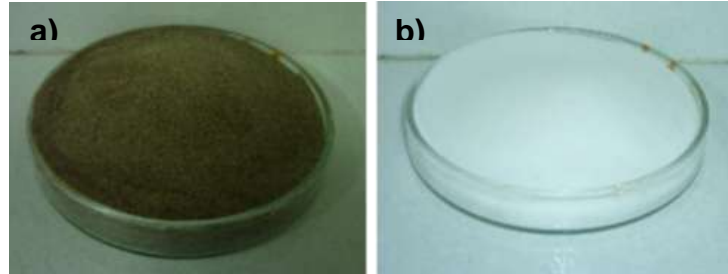
<i>Elemento</i>	<i>Anillas de Aluminio</i>	<i>Anillas calcinadas</i>	<i>Residuo luego de la extracción</i>
	Concentración	Concentración	Concentración
Al	92,65%	64,97%	9,03%
Mg	4,42%	28,48%	4,58%
Si	1,39%	3,10%	0,12%
Fe	0,29%	1,03%	1,28%
Mn	0,36%	0,65%	1,69%
Ca	0,16%	0,50%	0,07%
Na	0,14%	0,43%	4,29%
K	0,10%	0,24%	44 ppm
Cl	0,13%	0,16%	-
S	0,09%	0,12%	50 ppm
C	-	0,11%	-
P	0,15%	0,07%	28 ppm
Zn	0,02%	0,07%	0,06%
Ga	0,01%	0,02%	0,02%
Ni	70ppm	0,02%	0,04%
V	0,01%	0,01%	0,02%
Ti	0,01%	0,01%	0,03%
Cr	76ppm	75 ppm	-
Zr	11ppm	27 ppm	-

Como se puede observar, existe una disminución significativa en el porcentaje de aluminio de las anillas antes y después de calcinarse, esto puede ser debido a que el aluminio interactúa con el oxígeno del aire o del agua durante el choque térmico, produciendo óxidos e hidróxidos, e igualmente se ve una reducción que pasa del 64,97% en las anillas calcinadas, a 9,03% en el residuo de la reacción, demostrando un rendimiento de extracción del aluminio del 86,10% el cual es muy significativo.

6.1.2 Silicato de sodio

6.1.2.1 Caracterización de la sílice Una vez terminada la purificación de la sílice mediante el tratamiento descrito en la metodología, se obtuvo un sólido blanco, como se puede apreciar en la **Figura 10**, el cual estaba compuesto principalmente por silicio (42,91%), y materiales volátiles (7%).

Figura 10. Aspecto físico de la sílice post-consumo **a)** Antes del tratamiento y **b)** Después del tratamiento.



La sílice tratada fue analizada por Difracción de Rayos X (DRX), el cual se observa en la **Figura 11**, y en el cual se observa que este material se encuentra constituido principalmente por dióxido de silicio en forma de ópalo (dióxido de silicio amorfo) y cuarzo cristalino. Si se asumen que todo el silicio se encuentra en forma de óxido, el contenido de silicio expresado como sílice SiO_2 , es del 91,81%. Igualmente a partir de los datos mostrados por Fluorescencia de Rayos X (FRX), es posible observar la extracción de los elementos.

También los resultados de FRX en el procedimiento de extracción de la sílice se pueden observar en la **Tabla 9**.

Figura 11. Perfil de difracción de rayos X para sílice post-consumo tratada

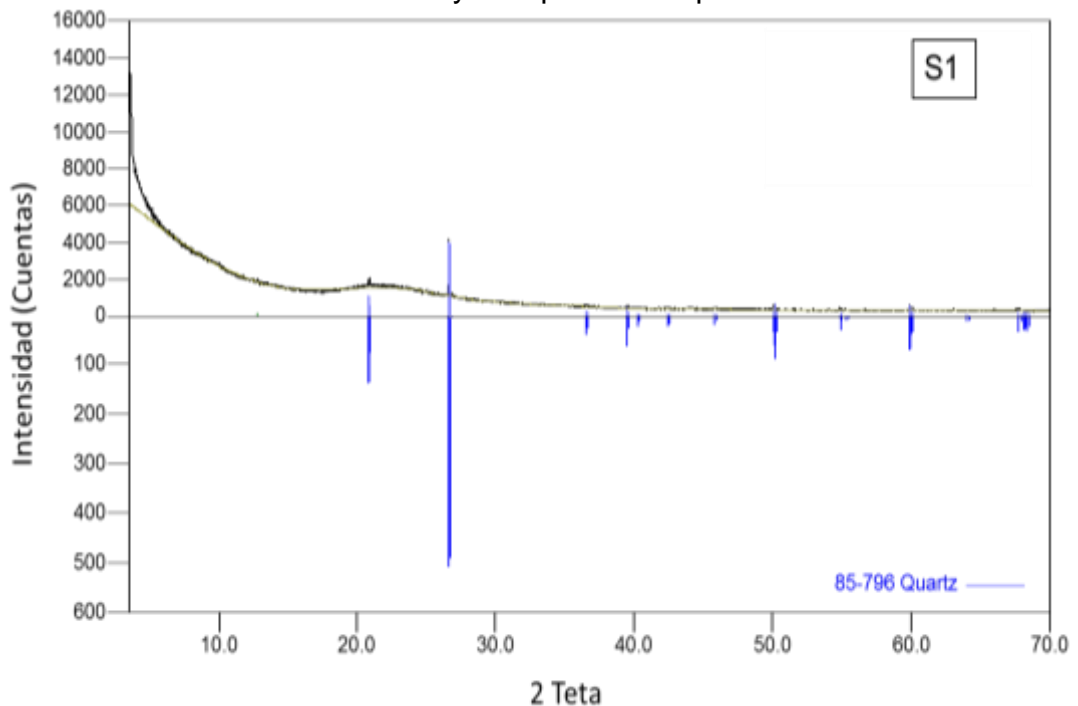


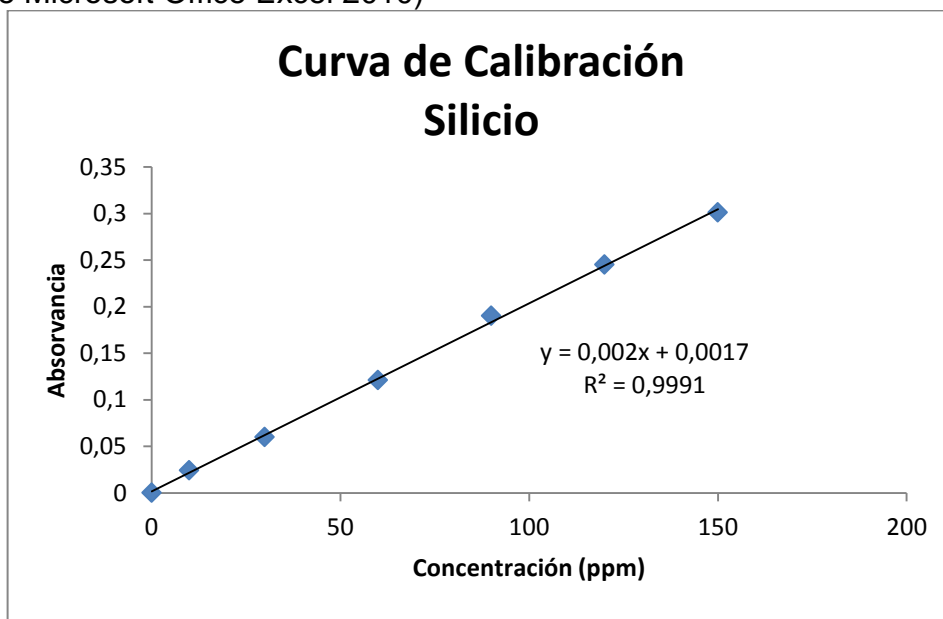
Tabla 9. Resultados FRX para el procedimiento de extracción de la sílice.

Elemento	Sílice post-consumo	Sílice post-consumo tratada
	Concentración	Concentración
Na	0 %	1,47 %
Mg	0 %	0,04 %
Al	0,43 %	0,45 %
Si	42,91 %	42,89 %
P	0,02 %	0,0074 %
S	0,0076 %	0,01 %
Cl	0,05 %	0 %
K	0,03 %	0,32 %
Ca	0,1 %	0,36 %
Ti	0,02 %	0,09 %
Cr	0 %	0,0081 %
Fe	0,02 %	0,1 %
Ni	0,005 %	0,0077 %
Cu	0,02 %	0,03 %
Zn	0,0071 %	0,01 %
Rb	0 %	0,0015 %
Sr	0 %	0,0047 %
Zr	0,005 %	0,01 %
Ba	0 %	0,02 %

Como se pueden observar por los resultados, el silicio presente en la muestra se mantiene a la vez que se extraen elementos diferentes al silicio; y a partir de estos resultados por fluorescencia, se determinó que se extraen 39,06 g de silicio expresado como SiO₂. Tomando en cuenta la masa perdida durante el proceso de extracción, podemos determinar que el 91,79% de la masa extraída corresponde a la sílice SiO₂ y que la otra parte de la masa extraída puede ser debida a la solubilización de las otras sustancias químicas presentes

6.1.2.2 Caracterización del silicato de sodio Al obtener la solución de silicato de sodio según el procedimiento indicado, se procedió a determinar su concentración en silicio, empleando absorción atómica para silicio. La curva de calibración de silicio se observa en la **Figura 12**, obteniendo una concentración de silicio es de 34923 ppm.

Figura 12. Curva de calibración de silicio (Gráfica realizada en software Microsoft Office Excel 2010)



6.2 SÍNTESIS DE ZEOLITAS DE ALTA RELACIÓN Si/Al POR RECONSTRUCCIÓN DE LA CAJA ZEOLÍTICA

Inicialmente se realizaron diferentes síntesis hidrotérmicas de zeolitas de alta relación molar Si/Al variando factores como tiempo de envejecimiento, tiempos de maduración, tiempo de agitación y la relación molar Si/Al, con el fin de determinar que producto presenta mayor simetría y estabilidad.

6.2.1 Síntesis hidrotérmica de zeolitas y estudio de la relación molar Si/Al Se realizaron variaciones en la relación molar Si/Al, buscando mayor estabilidad en las productos sintetizados; para el cual se realizaron zeolitas de relación molar Si/Al 3,125; 6,25; y 12,5. Los sólidos obtenidos se denominaron *SIN1*, *SIN2* y *SIN3*, y los perfiles de dichos productos se observan en la **Figura 13**.

Los resultados indican que la fase predominante es una zeolita tipo Faujasita, y en la cual va desapareciendo a medida que se incrementa su relación molar Si/Al. A partir de las fases obtenidas por el análisis cualitativo de los perfiles de difracción, se pueden tabular para identificar aquel producto que presenta una mayor estabilidad con fases mejor formadas.

Figura 13. Perfiles de difracción de la variación Si/Al de la muestra SIN1, SIN2 y SIN3.

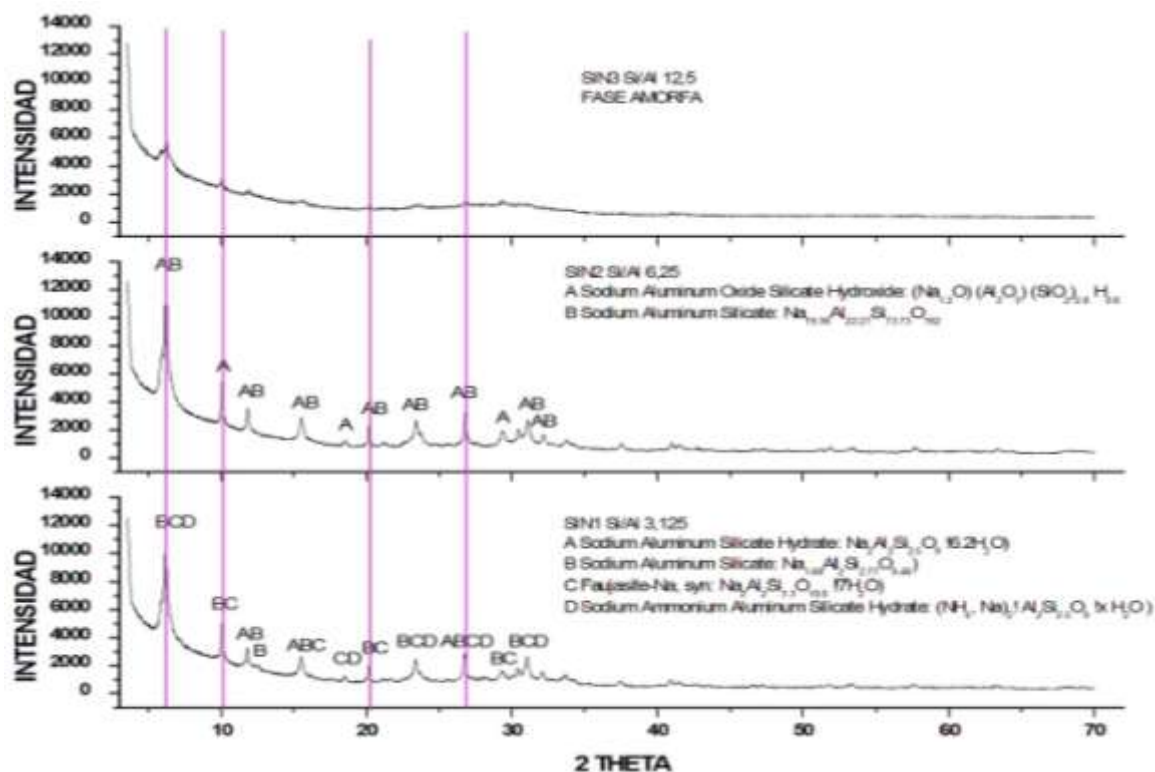


Tabla 10. Fases encontradas para las diferentes zeolitas de relación molar Si/Al (SIN1, SIN2 y SIN3)

Reacción Propuesta		Producto obtenido		
Nombre de la muestra	Relación Si/Al	Fases	PDF	Relación Si/Al
SIN1	3,125	$\text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_{2,5} \text{O}_9 \cdot 16,2 \text{H}_2 \text{O}$	38-237	1,275
		$\text{Na}_{1,88} \text{Al}_2 \text{Si}_{2,77} \text{O}_{9,48}$	48-730	1,385
		$\text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_{3,3} \text{O}_{10,6} \cdot 17 \text{H}_2 \text{O}$	12-228	1,65
		$(\text{NH}_4, \text{Na})_2 \text{Al}_2 \text{Si}_{2,5} \text{O}_9 \cdot x \text{H}_2 \text{O}$	39-139	1,25
SIN2	6,25	$(\text{Na}_{1,2} \text{O})(\text{Al}_2 \text{O}_3)(\text{SiO}_2)_{2,8} \text{H}_{0,8}$	76-504	1,4
		$\text{Na}_{19,36} \text{Al}_{22,27} \text{Si}_{73,73} \text{O}_{192}$	46-566	3,31
SIN3	12,5	Amorfa	-	-

Posteriormente, el procedimiento vario sustituyendo el tiempo de envejecimiento de 8 horas por un tiempo de maduración de 5 días. Los sólidos obtenidos se denominaron SIN4, SIN5 y SIN6, y los productos de las diferentes fases se tabularon en la **Tabla 11**. Igualmente los perfiles se observan en la **Figura 14**.

Figura 14. Perfiles de difracción de la variación Si/Al de la muestra SIN4, SIN5 y SIN6.

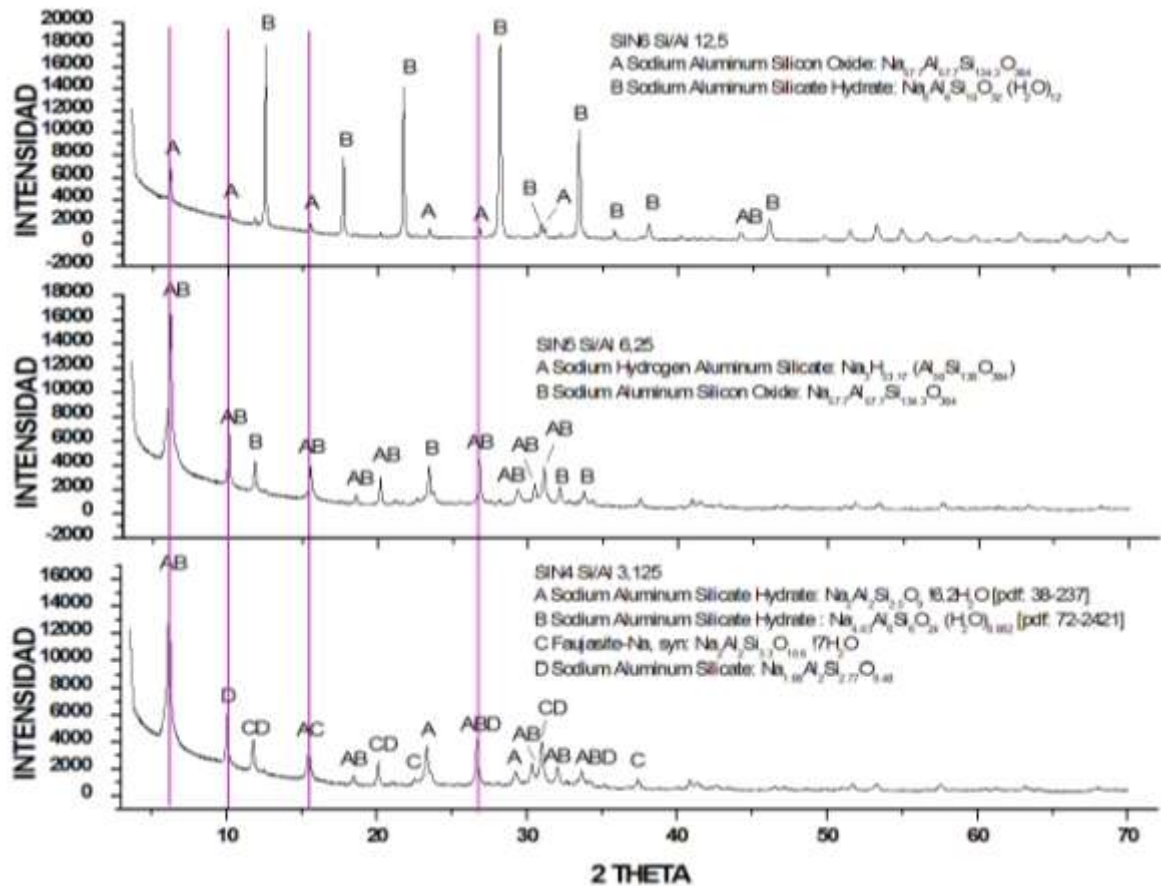


Tabla 11. Fases encontradas para las diferentes zeolitas de relación molar Si/Al (SIN4, SIN5 y SIN6)

Reacción Propuesta		Producto obtenido		
Nombre de la muestra	Relación Si/Al	Fases	PDF	Relación Si/Al
SIN4	3,125	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{2.5}\text{O}_9 \cdot 6,2\text{H}_2\text{O}$	38-237	1,24
		$\text{Na}_{4,43}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24} (\text{H}_2\text{O})_{8,882}$	72-2421	1
		$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{3,3}\text{O}_{10,6} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	12-228	1,65
		$\text{Na}_{1,88}\text{Al}_2\text{Si}_{2,77}\text{O}_{9,48}$	48-730	1,385
SIN5	6,25	$\text{Na}_3\text{H}_{53,17} (\text{Al}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{384})$	79-1420	2,42
		$\text{Na}_{57,7}\text{Al}_{57,7}\text{Si}_{134,3}\text{O}_{384}$	73-1214	2,327
SIN6	12,5	$\text{Na}_{57,7}\text{Al}_{57,7}\text{Si}_{134,3}\text{O}_{384}$	73-1214	2,327
		$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} (\text{H}_2\text{O})_{12}$	71-962	1,667

Los perfiles de difracción muestran que en las dos primeras síntesis de 3,125 y 6,25, predomina la fase de zeolitas tipo Faujasita, mientras que al aumentar la relación molar Si/Al a 12,5, se observa una transición a fases de zeolitas tipo Phillipsita, la cuales son menos estables. Igualmente en estas dos primeras etapas, se concluye que una menor relación molar Si/Al, permite una mayor cantidad de fase cristalinas, que presenta una mayor estabilidad para el producto final, con predominancia de zeolitas tipo Faujasita. De las diferentes fases encontrada, la de mayor relación Si/Al es un silicato de sodio aluminio con 3,31.

A partir de estos resultados obtenidos de fases tipo Faujasita se realizó una síntesis estándar de formación de zeolita tipo Faujasita, de una relación molar Si/Al a 2,4, y el tiempo de maduración a 24 horas. El sólido obtenido se llamó SIN8, su perfil se observa en la **Figura 15** y las fases encontradas en la **Tabla 12**.

Figura 15. Perfil de difracción de la muestra SIN8.

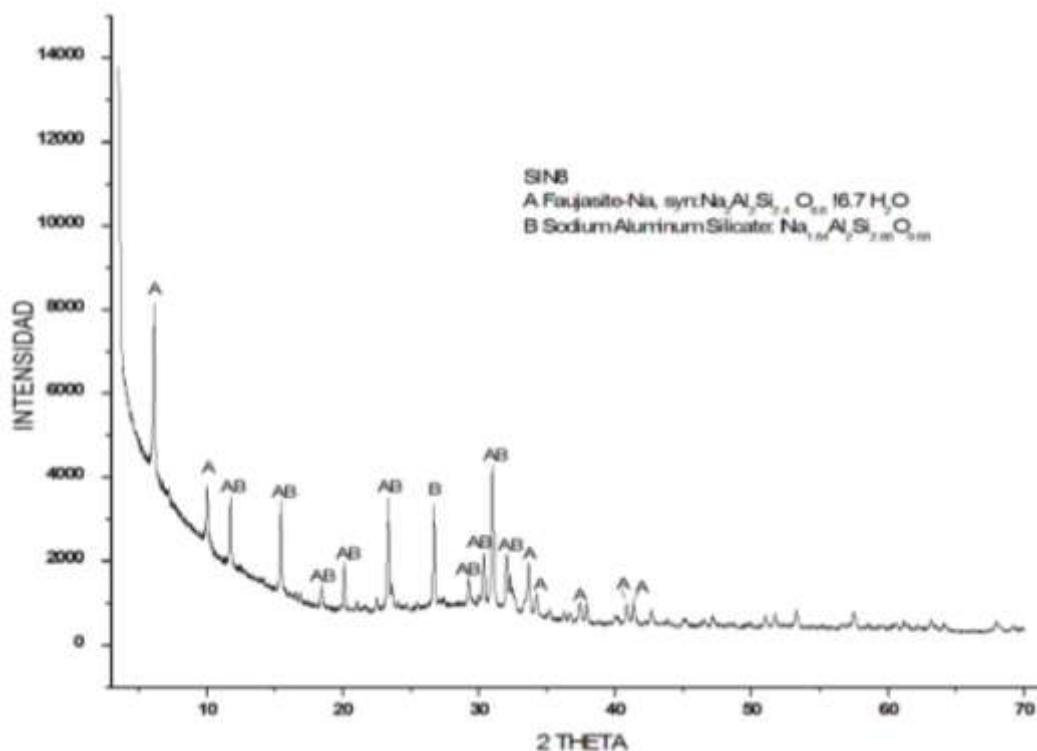


Tabla 12. Fases encontradas para la zeolita SIN8

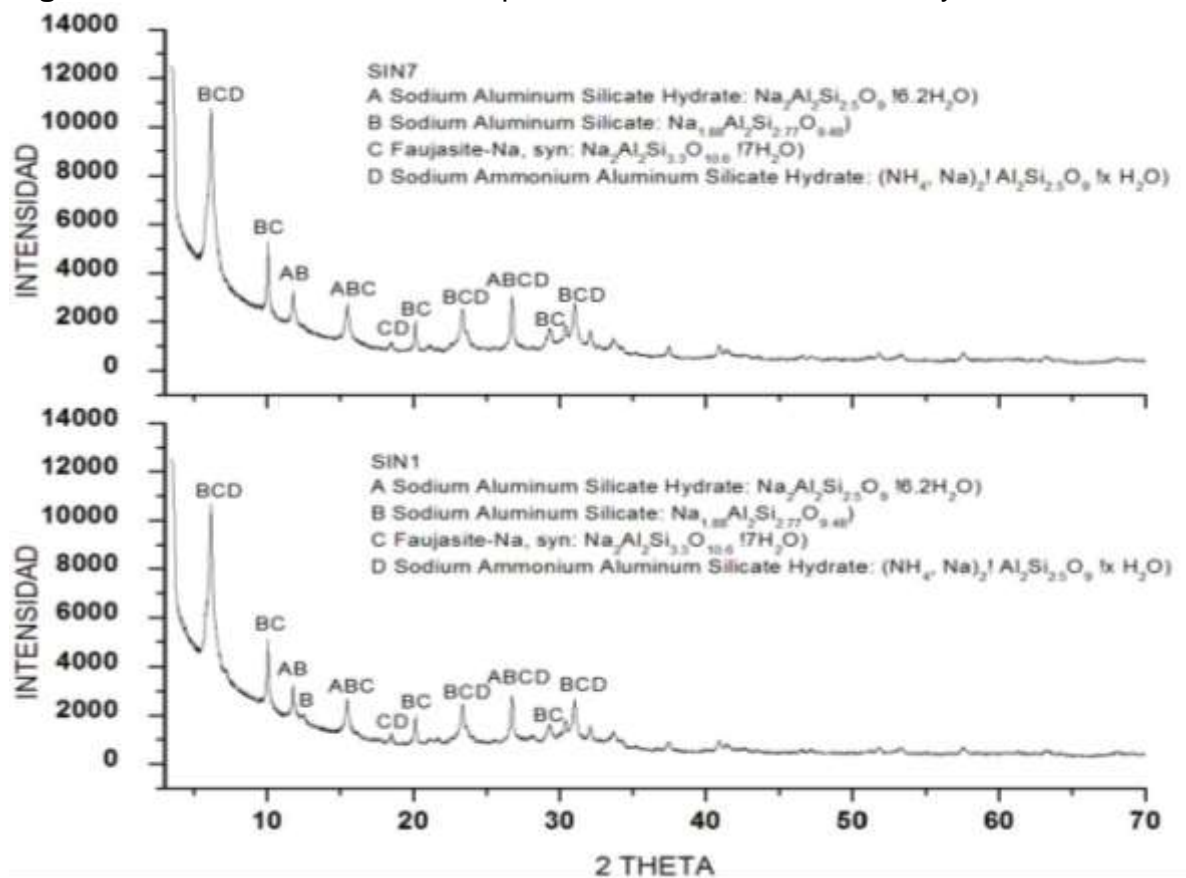
Reacción Propuesta		Producto obtenido		
Nombre de la muestra	Relación Si/Al	Fases	PDF	Relación Si/Al
SIN8	2,4	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{2.4}\text{O}_{8.8} \cdot 16.7\text{H}_2\text{O}$	12-246	1,2
		$\text{Na}_{1.84}\text{Al}_2\text{Si}_{2.88}\text{O}_{9.68}$	48-730	1,44

Como se puede observar, los resultados para esta síntesis estándar determinaron fases de zeolitas tipo Faujasita, como se esperaba, con una relación molar Si/Al máxima de 1,44.

A partir de los resultados dados en esta fase, y observando las fases encontradas en los productos, su cantidad y la estabilidad de los mismo, se decide tomar las muestras *SIN1* y *SIN4* de relación molar Si/Al 3,125 y la muestra *SIN8* de relación molar Si/Al 2,4 para la siguiente parte del experimento.

Sin embargo, se tenía poca cantidad de la muestra *SIN1* por lo cual se repitió el experimento obteniendo la muestra *SIN7*, que si comparamos los perfiles de difracción de ambas muestra, son el mismo compuesto. Los perfiles de difracción comparativos se muestran a continuación:

Figura 16. Perfil de difracción comparativas de las muestra *SIN1* y *SIN7*.



Las fases resultantes son idénticas zeolitas tipo Faujasita, correspondiendo a un mismo compuesto, e igualmente los productos de estas fases son tabulados, estos se pueden observar en la **tabla 13**.

Tabla 13. Fases comparativas para la zeolita *SIN1* y *SIN7*

Reacción Propuesta		Producto obtenido		
Nombre de la muestra	Relación Si/Al	Fases	PDF	Relación Si/Al
<i>SIN1</i>	3,125	$\text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_{2,5} \text{O}_9 \cdot 16,2 \text{H}_2 \text{O}$	38-237	1,275
		$\text{Na}_{1,88} \text{Al}_2 \text{Si}_{2,77} \text{O}_{9,48}$	48-730	1,385
		$\text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_{3,3} \text{O}_{10,6} \cdot 7 \text{H}_2 \text{O}$	12-228	1,65
		$(\text{NH}_4, \text{Na})_2 \text{Al}_2 \text{Si}_{2,5} \text{O}_9 \cdot x \text{H}_2 \text{O}$	39-139	1,25
<i>SIN7</i>	3,125	$\text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_{2,5} \text{O}_9 \cdot 16,2 \text{H}_2 \text{O}$	38-237	1,275
		$\text{Na}_{1,88} \text{Al}_2 \text{Si}_{2,77} \text{O}_{9,48}$	48-730	1,385
		$\text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_{3,3} \text{O}_{10,6} \cdot 7 \text{H}_2 \text{O}$	12-228	1,65
		$(\text{NH}_4, \text{Na})_2 \text{Al}_2 \text{Si}_{2,5} \text{O}_9 \cdot x \text{H}_2 \text{O}$	39-139	1,25

6.2.2 Destrucción de la caja zeolítica Como se explica en el procedimiento, la destrucción de la caja zeolítica se realiza agregando soluciones de HCl de 1, 0,5 y 0,3M, puestas a reflujo a una temperatura de 100°C y por 6 horas. El objetivo de esta parte es desaluminizar la muestra con soluciones HCl, arrastrando el aluminio presente en forma cloruro de aluminio, y destruir la caja zeolita para posteriormente reconstruirla, obteniendo así un producto zeolítico con fases de una mayor relación molar Si/Al.

Inicialmente se realizó el procedimiento sobre la muestra *SIN4* variando la concentración de HCl, para determinar si esta presentaba alguna variación. El análisis de los perfiles de difracción se pueden observar en la **Figura 17**; y en los cuales se observa que las 3 fases resultantes de las soluciones HCl de 1, 0,5 y 0,3M, denominados *DES1*, *DES2* y *DES3*, y los cuales presenta materiales amorfos en comparación con la muestra *WS4* del cual se realizó el punto de partida. Igualmente se define que incluso el procedimiento con la menor concentración de HCl, 0,3 M, es suficiente para destruir la caja zeolítica y darnos un producto totalmente amorfo, el cual es el objetivo en esta fase del experimento.

A partir de los resultados descritos anteriormente, se procedió a utilizar únicamente la solución de HCl 0,3M para la destrucción de la caja zeolítica de las muestras *SIN7* y *SIN8*. Los perfiles de difracción de las muestras, que se pueden observar en la **Figura 18**, nos muestran materiales totalmente amorfos en comparación con los productos antes de la destrucción. Los productos amorfos se llamarán *DES4* y *DES5* respectivamente.

Considerando la cantidad de producto resultante, y las características de los productos se tomaron los productos *DES4* y *DES5*, para la siguiente fase del experimento.

Figura 17. Perfil de difracción de la muestra SIN4, DES1, DES2 y DES3.

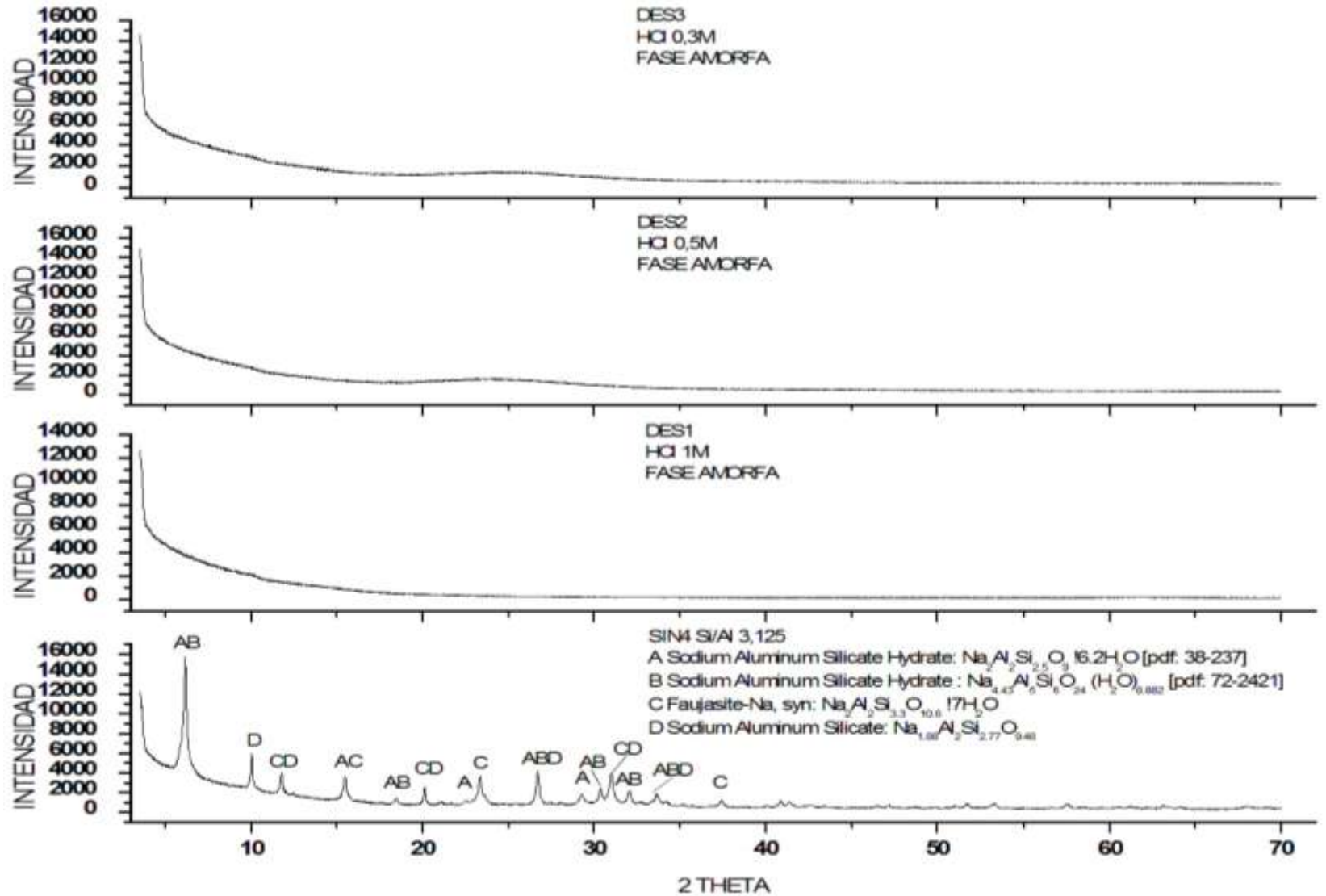
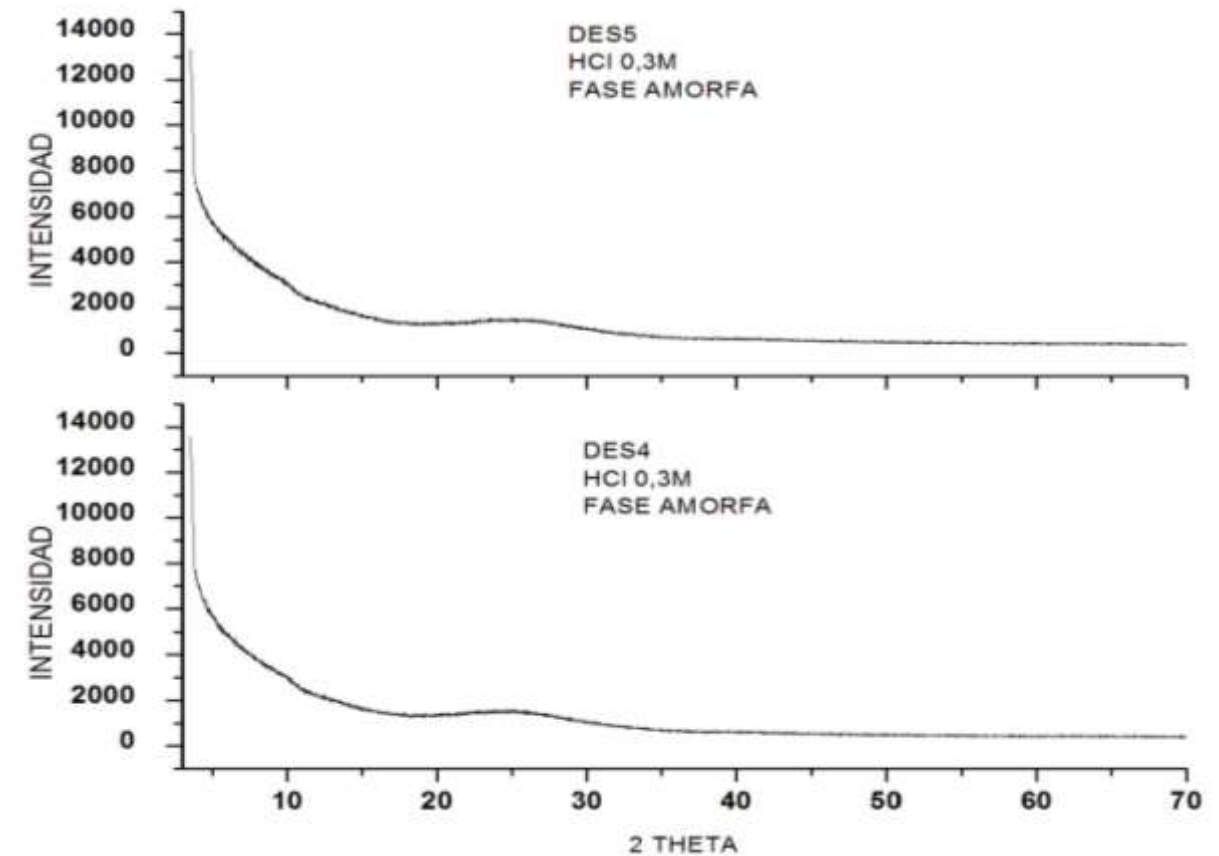


Figura 18. Perfil de difracción de la muestra *DES4* y *DES5*.

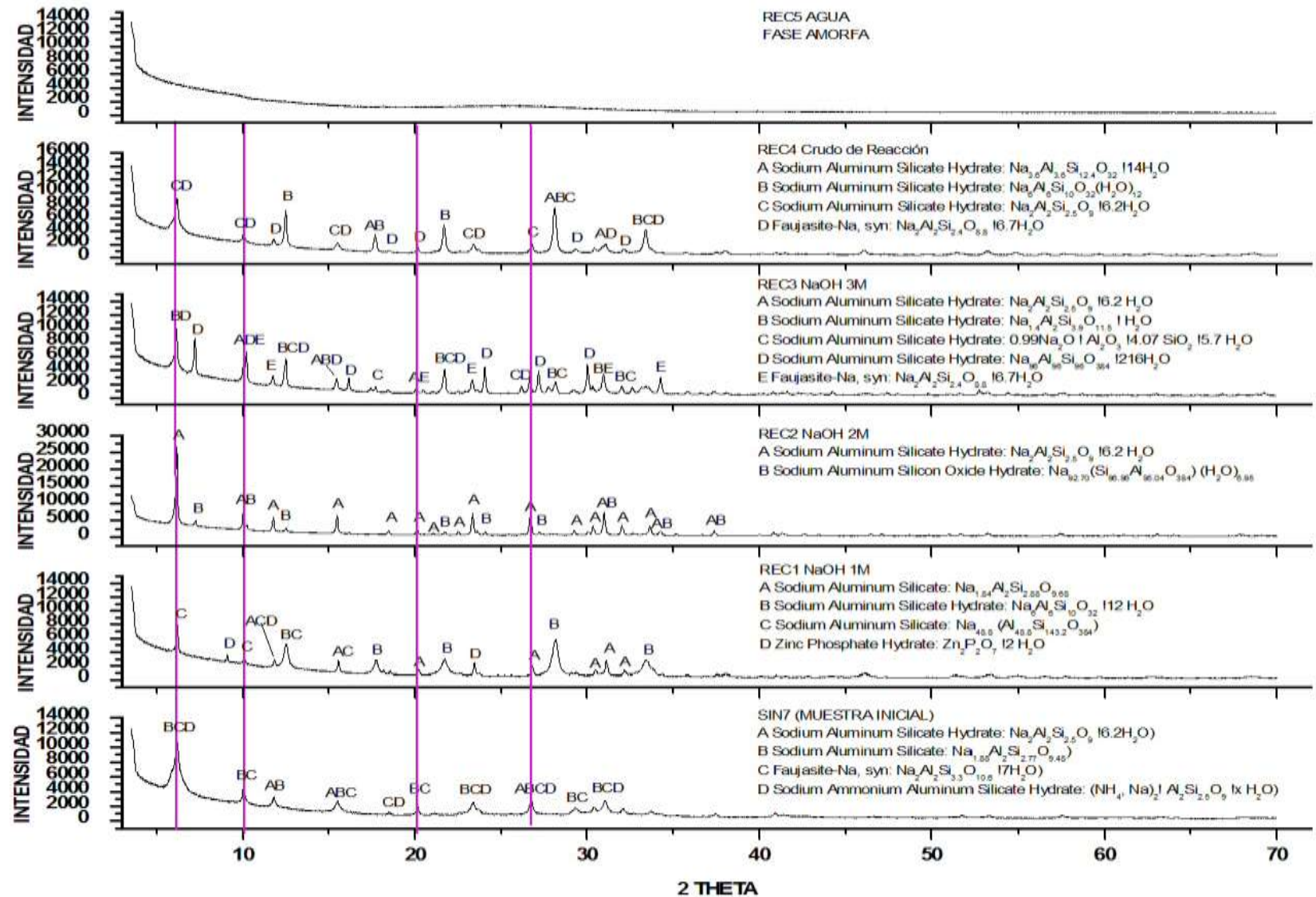


6.2.3 Síntesis reconstrucción de la caja zeolítica Como se indica en el procedimiento, a partir de 0,5g de la muestra *DES4*, se procede a tratar de reconstruir la caja zeolítica a partir 15 ml de soluciones de 1, 2 y 3M de NaOH; además de crudo de reacción (precipitado de la síntesis hidrotérmica inicial), y agua. Los resultados se muestran en la **Tabla 14**, con un promedio de masa recuperada del 76%, y los perfiles de difracción en la **Figura 19** donde se compara todas las fases de la síntesis de reconstrucción con el producto de partida.

Tabla 14. Masa recuperada de las diferentes muestras de la síntesis en la reconstrucción de la caja zeolítica de la muestra *DES4*.

Muestra	Solución	Masa Recuperada (g)
<i>REC1</i>	NaOH 1M	0,40
<i>REC2</i>	NaOH 2M	0,35
<i>REC3</i>	NaOH 3M	0,32
<i>REC4</i>	Crudo de reacción	0,43
<i>REC5</i>	Agua	0,40

Figura 19. Perfiles de difracción de las fases realizadas SIN7 (síntesis inicial), REC1, REC2, REC3, REC4, y REC5.



Las fases del producto inicial *SIN7*, así como las diferentes fases encontradas después de la reconstrucción de la *DES4* se pueden observar en la **Tabla 15**.

Tabla 15. Fases encontradas para las diferentes zeolitas reconstruidas de la muestra *DES4*.

Nombre de la muestra	Fases	PDF	Relación Si/Al
Muestra inicial <i>SIN7</i>	$\text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_{2,5} \text{O}_9 \cdot 6,2 \text{H}_2 \text{O}$	38-237	1,275
	$\text{Na}_{1,88} \text{Al}_2 \text{Si}_{2,77} \text{O}_{9,48}$	48-730	1,385
	$\text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_{3,3} \text{O}_{10,6} \cdot 7 \text{H}_2 \text{O}$	12-228	1,65
	$(\text{NH}_4, \text{Na})_2 \text{Al}_2 \text{Si}_{2,5} \text{O}_9 \cdot x \text{H}_2 \text{O}$	39-139	1,25
REC1	$\text{Na}_{1,84} \text{Al}_2 \text{Si}_{2,88} \text{O}_{9,68}$	48-731	1,44
	$\text{Na}_6 \text{Al}_6 \text{Si}_{10} \text{O}_{32} \cdot 12 \text{H}_2 \text{O}$	39-219	1,667
	$\text{Na}_{48,8} (\text{Al}_{48,8} \text{Si}_{143,2} \text{O}_{384})$	81-2466	2,934
	$\text{Zn}_2 \text{P}_2 \text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2 \text{O}$	44-769	-
REC2	$\text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_{2,5} \text{O}_9 \cdot 6,2 \text{H}_2 \text{O}$	38-237	1,25
	$\text{Na}_{92,70} (\text{Si}_{96,96} \text{Al}_{95,04} \text{O}_{384}) (\text{H}_2 \text{O})_{6,95}$	89-5421	1,016
REC3	$\text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_{2,5} \text{O}_9 \cdot 6,2 \text{H}_2 \text{O}$	38-237	1,25
	$\text{Na}_{1,4} \text{Al}_2 \text{Si}_{3,9} \text{O}_{11,5} \cdot \text{H}_2 \text{O}$	44-103	1,95
	$0,99 \text{Na}_2 \text{O} \cdot \text{Al}_2 \text{O}_3 \cdot 4,07 \text{SiO}_2 \cdot 5,7 \text{H}_2 \text{O}$	38-328	2,035
	$\text{Na}_{96} \text{Al}_{96} \text{Si}_{96} \text{O}_{384} \cdot 216 \text{H}_2 \text{O}$	39-222	1,00
	$\text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_{2,4} \text{O}_{8,8} \cdot 6,7 \text{H}_2 \text{O}$	12-246	1,2
REC4	$\text{Na}_{3,6} \text{Al}_{3,6} \text{Si}_{12,4} \text{O}_{32} \cdot 14 \text{H}_2 \text{O}$	44-52	3,44
	$\text{Na}_6 \text{Al}_6 \text{Si}_{10} \text{O}_{32} (\text{H}_2 \text{O})_{12}$	71-962	1,667
	$\text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_{2,5} \text{O}_9 \cdot 6,2 \text{H}_2 \text{O}$	38-237	1,25
	$\text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_{2,4} \text{O}_{8,8} \cdot 6,7 \text{H}_2 \text{O}$	12-246	1,2
REC5	Amorfo	-	-

Los resultados por DRX muestran una mayor cantidad de fases de zeolitas, con predominancia de las tipo Faujasita, en comparación con el producto inicial antes de su destrucción. Igualmente, el objetivo era aumentar la relación molar Si/Al en comparación con la fase inicial, y como se puede apreciar la fase encontrada de mayor relación molar Si/Al es un Silicato de Sodio Aluminio Hidratado con 3,44, comparado con el silicato de sodio aluminio de relación molar Si/Al de 3,31 del producto inicial, si se aprecia un aumento en la relación molar Si/Al por este método de síntesis.

De igual manera, se trató de reconstruir la caja zeolítica para la muestra *S/N8*. Los resultados, que se pueden apreciar en la **Tabla 16**, que muestran un promedio de masa recuperada del 88.4%.

Tabla 16. Masa recuperada de las diferentes muestras de la síntesis en la reconstrucción de la caja zeolítica de la muestra *S/N8*.

Muestra	Solución	Masa Recuperada (g)
<i>REC6</i>	NaOH 1M	0,44
<i>REC7</i>	NaOH 2M	0,39
<i>REC8</i>	NaOH 3M	0,43
<i>REC9</i>	Crudo de reacción	0,51
<i>REC10</i>	Agua	0,44

Como se puede observar por los resultados, la cantidad de masa recuperada es bastante alta; teniendo en consideración que la cantidad máxima recuperada en ambos casos corresponde al utilizar el crudo de reacción para la fase de reconstrucción.

Las fases de los productos resultantes después de la reconstrucción se pueden observar en la **Tabla 17**, mientras los perfiles de difracción se aprecian en la **Figura 20**.

Tabla 17. Fases encontradas para las diferentes zeolitas reconstruidas de la muestra *DES5*.

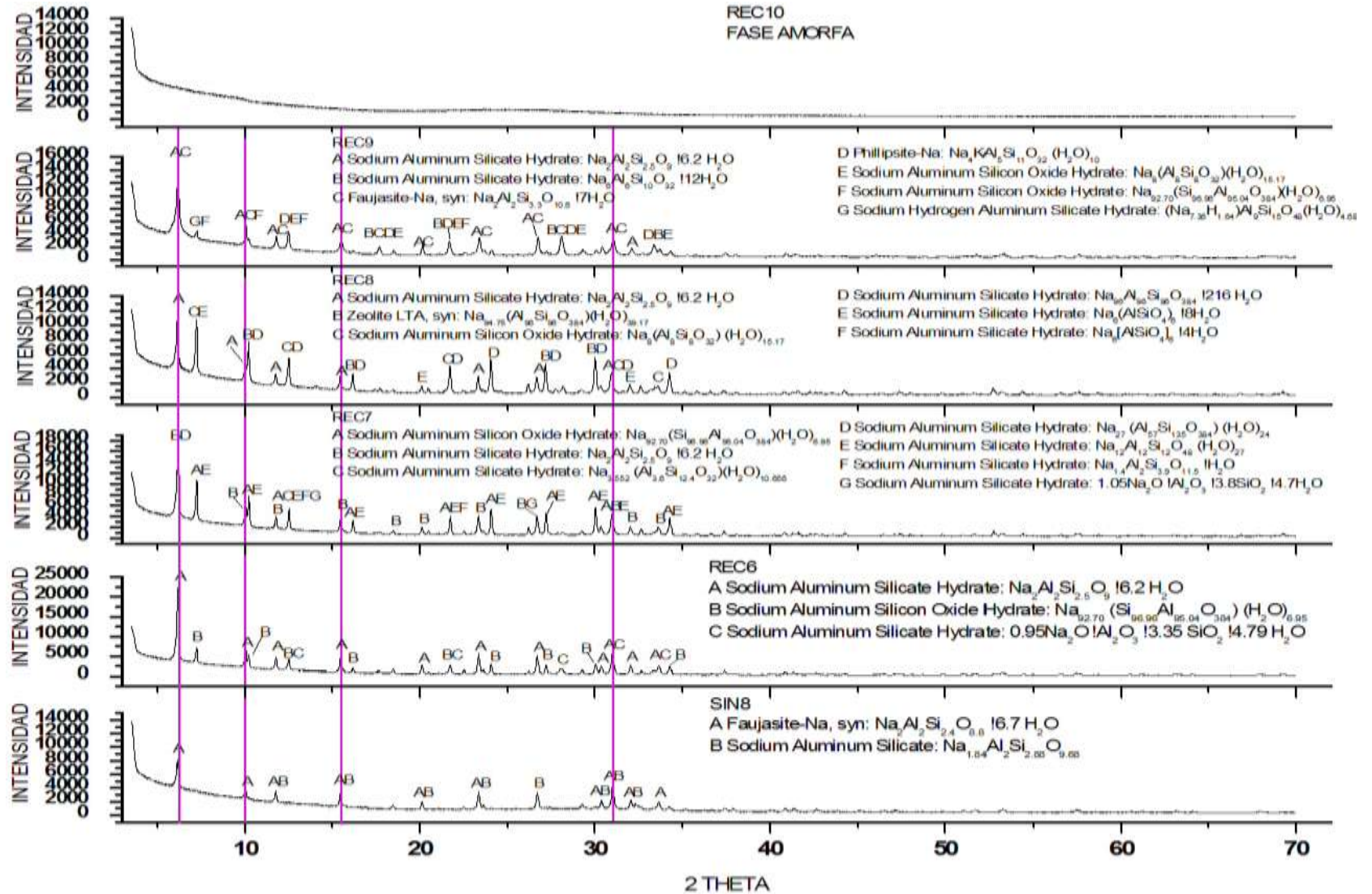
Nombre de la muestra	Fases	PDF	Relación Si/Al
Muestra inicial <i>S/N8</i>	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{2,4}\text{O}_{8,8} \cdot 6,7\text{H}_2\text{O}$	12-246	1,2
	$\text{Na}_{1,84}\text{Al}_2\text{Si}_{2,88}\text{O}_{9,68}$	48-730	1,44
<i>REC6</i>	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{2,5}\text{O}_9 \cdot 6,2\text{H}_2\text{O}$	38-237	1,25
	$\text{Na}_{92,70}(\text{Si}_{96,96}\text{Al}_{95,04}\text{O}_{384})(\text{H}_2\text{O})_{6,95}$	89-5421	1,016
	$0,95\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,35\text{SiO}_2 \cdot 4,79\text{H}_2\text{O}$	38-327	1,675
<i>REC7</i>	$\text{Na}_{92,70}(\text{Si}_{96,96}\text{Al}_{95,04}\text{O}_{384})(\text{H}_2\text{O})_{6,95}$	89-5421	1,016
	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{2,5}\text{O}_9 \cdot 6,2\text{H}_2\text{O}$	38-237	1,25
	$\text{Na}_{3,552}(\text{Al}_{3,6}\text{Si}_{12,4}\text{O}_{32})(\text{H}_2\text{O})_{10,656}$	80-699	3,444
	$\text{Na}_{27}(\text{Al}_{57}\text{Si}_{135}\text{O}_{384})(\text{H}_2\text{O})_{24}$	84-597	2,368
	$\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}(\text{H}_2\text{O})_{27}$	73-2340	1,00
	$\text{Na}_{1,4}\text{Al}_2\text{Si}_{3,9}\text{O}_{11,5} \cdot \text{H}_2\text{O}$	44-103	1,95
	$1,05\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,8\text{SiO}_2 \cdot 4,7\text{H}_2\text{O}$	38-329	1,90

REC8	$\text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_{2,5} \text{O}_9 \cdot 6,2\text{H}_2\text{O}$	38-237	1,25
	$\text{Na}_{94,75} (\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}) (\text{H}_2\text{O})_{39,17}$	89-8015	1,00
	$\text{Na}_8 (\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}) (\text{H}_2\text{O})_{15,17}$	89-6322	1,00
	$\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384} \cdot 216 \text{H}_2\text{O}$	39-222	1,00
	$\text{Na}_6 (\text{AlSiO}_4)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	40-102	1,00
	$\text{Na}_6 [\text{AlSiO}_4]_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	42-216	1,00
REC9	$\text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_{2,5} \text{O}_9 \cdot 6,2\text{H}_2\text{O}$	38-237	1,25
	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	39-219	1,667
	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{3,3}\text{O}_{10,6} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	12-228	1,65
	$\text{Na}_4\text{KAl}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32} (\text{H}_2\text{O})_{10}$	73-1419	2,20
	$\text{Na}_8 (\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}) (\text{H}_2\text{O})_{15,17}$	89-6322	1,00
	$\text{Na}_{92,70}(\text{Si}_{96,96}\text{Al}_{95,04}\text{O}_{384})(\text{H}_2\text{O})_{6,95}$	89-5421	1,016
	$(\text{Na}_{7,36}\text{H}_{1,64}) \text{Al}_9\text{Si}_{15}\text{O}_{48} (\text{H}_2\text{O})_{4,68}$	88-1195	1,667
REC10	Amorfo	-	-

Los perfiles de difracción resultantes, no difieren en mucho con los anteriores siendo el peor al utilizar como solución agua, teniendo una mayor cantidad de fases de zeolitas, con predominancia de las tipo Faujasita, comparándolas con el producto inicial antes de la destrucción de la caja zeolítica. También, se puede apreciar que la fase encontrada con mayor relación molar Si/Al es un Silicato de Sodio Aluminio Hidratado con 3,444, en comparación con el silicato de sodio aluminio de relación molar Si/Al de 3,31 del producto inicial.

Al observar los resultados, podemos apreciar que esta ruta de síntesis por reconstrucción de la caja zeolítica, aumento la cantidad de fase de zeolitas tipo Faujasita, a la vez que permitió incrementar la relación molar Si/Al de las fases en el producto zeolítico final.

Figura 20. Perfiles de difracción de las fases realizadas SIN8 (síntesis inicial), REC6, REC7, REC8, REC9, y REC10.

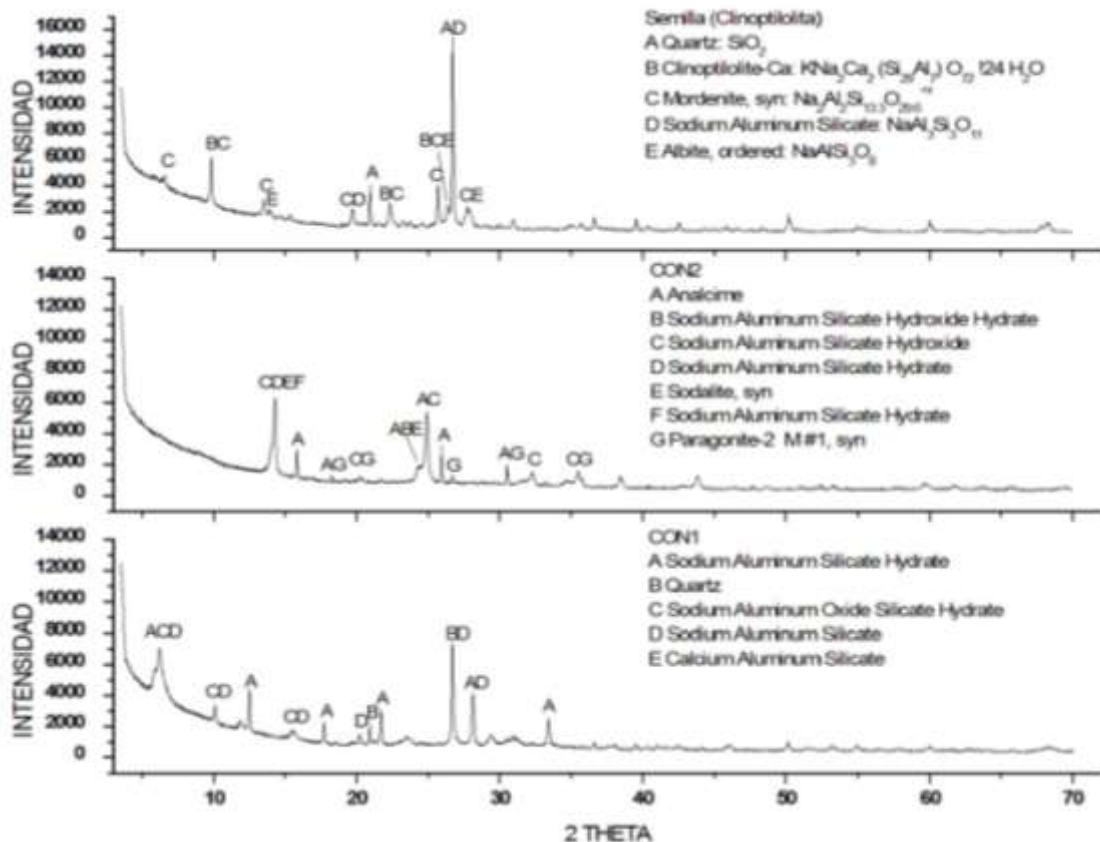


6.3 SÍNTESIS DE ZEOLITAS DE ALTA RELACIÓN Si/Al CON EL USO DE DIRECTORES CON Y SIN SEMILLA

Los resultados obtenidos a continuación, son de zeolitas que se quisieron sintetizar con una relación molar Si/Al de 8, utilizando agentes directores comerciales con y sin semilla de clinoptilolita comercial.

6.3.1 Productos de control Estos productos obtenidos se toman como referencia para comparar con aquellos en el que se usaron agentes directores. Siguiendo el procedimiento, los sólidos obtenidos corresponden al *CON1*, el cual no se le agrego agente comercial ni semilla, y el *CON2*, al cual tampoco se le agrego agente director, pero sin semilla. La semilla utilizada en este caso es clinoptilolita comercial ZEOTER-P, de la empresa TERKIM S.A.S. Bogotá, D.C. Colombia y que proviene de una mina en el Ecuador. Los perfiles de difracción de las muestras y de la semilla usada se pueden observar en la **Figura 21**.

Figura 21. Perfiles de difracción para los productos de control *CON1* y *CON2*, y de la semilla de clinoptilolita.



La masa final y las diferentes fases encontradas para los productos de control se pueden observar en las **Tabla 18**.

Tabla 18. Resultados para los productos de control *CON1* y *CON2*, y semilla.

Nombre de la muestra	Masa g	Fases	PDF	Relación Si/Al
<i>CON1</i>	0,66	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	39-219	1,667
		SiO_2	85-794	-
		$\text{Na}_{51}\text{Al}_{51}\text{Si}_{141}\text{O}_{384} (\text{H}_2\text{O})_{7,83}$	76-591	2,765
		$\text{Na}_{1,88}\text{Al}_2\text{Si}_{2,77}\text{O}_{9,48}$	48-730	1,385
		$\text{Ca}_{46}(\text{Al}_{92}\text{Si}_{100}\text{O}_{384})$	83-915	1,087
<i>CON2</i>	0,82	$\text{Na}_{16,08}\text{Al}_{15,84}\text{Si}_{32,16}\text{O}_{96} (\text{H}_2\text{O})_{16}$	83-1736	2,030
		$\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	41-9	1,00
		$\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6 (\text{OH})_2$	40-100	1,00
		$\text{Na}_8\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24} (\text{OH})_2 (\text{H}_2\text{O})_2$	72-2329	1,00
		$\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}) (\text{OH})_2 (\text{H}_2\text{O})_2$	81-705	1,00
		$1,08\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,68\text{SiO}_2 \cdot 1,8\text{H}_2\text{O}$	31-1271	0,84
		$\text{NaAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10} (\text{OH})_2$	42-602	1,5
Semilla Clinop.	-	SiO_2	85-794	-
		$\text{KNa}_2\text{Ca}_2 (\text{Si}_{29}\text{Al}_7) \text{O}_{72} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$	39-1383	4,143
		$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{13,3}\text{O}_{29,6}^{+x}$	49-924	6,65
		$\text{NaAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}$	46-740	1,00
		$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	9-466	3,00

Al observar los resultados de los perfiles de difracción, se puede apreciar que no hubo un efecto semilla por parte de la clinoptilolita, en la muestra de síntesis hidrotérmica con semilla *CON1*, sino que se observó que esta mezcla indujo otro producto con fases del tipo Phillipsita, ya sea porque la fase tuvo un efecto inductor o por su multiplicidad en las fases.

6.3.2 Síntesis con agentes directores sin semilla Las síntesis siguiente se realizan con el mismo procedimiento anterior, teniendo una relación molar Si/Al de 8, pero agregando 10 mL del agente director; que en su orden son Vitamina C, Hioscina, Lidocaína, Benzocaína, Bupivacaina, Cefradina y Amitriptilina. Los sólidos obtenidos, en orden, se llamaron *DIR1*, *DIR1*, *DIR3*, *DIR4*, *DIR5*, *DIR6* y *DIR7*, y sus masas resultantes y las diferentes fases encontradas para estos productos con agentes directores se pueden observar en la **Tabla 19**.

Tabla 19. Fases encontradas para los productos con agentes directores.

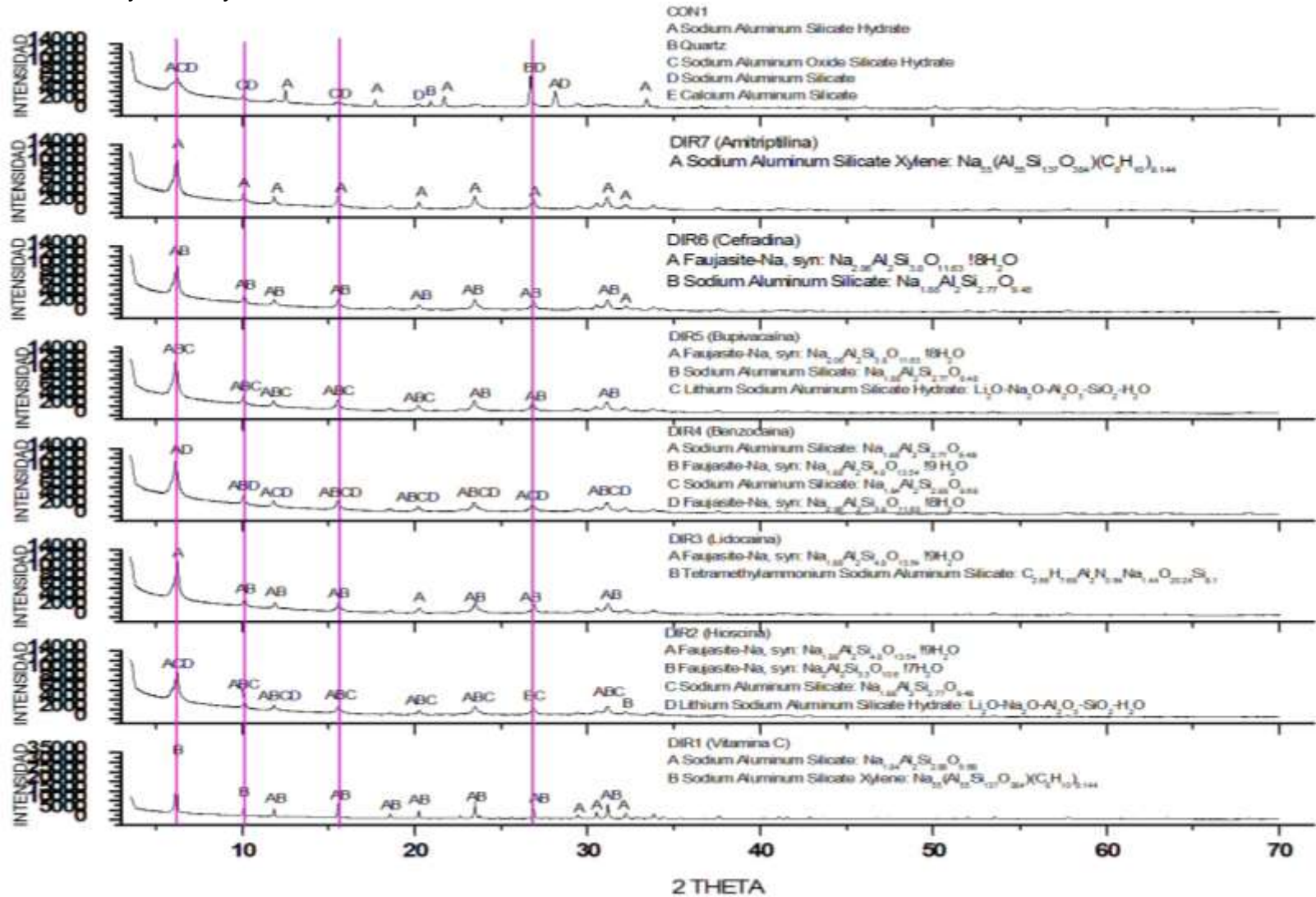
Nombre de la muestra	Masa g	Fases	PDF	Relación Si/Al
DIR1	0,29	$\text{Na}_{1,84}\text{Al}_2\text{Si}_{2,88}\text{O}_{9,68}$	48-731	1,44
		$\text{Na}_{55}(\text{Al}_{55}\text{Si}_{137}\text{O}_{384})(\text{C}_8\text{H}_{10})_{9,144}$	80-2463	2,491
DIR2	0,7	$\text{Na}_{1,88}\text{Al}_2\text{Si}_{4,8}\text{O}_{13,54} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	38-239	2,4
		$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{3,3}\text{O}_{10,6} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	12-228	1,65
		$\text{Na}_{1,88}\text{Al}_2\text{Si}_{2,77}\text{O}_{9,48}$	48-730	1,385
		$\text{Li}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$	38-317	0,5
DIR3	0,62	$\text{Na}_{1,88}\text{Al}_2\text{Si}_{4,8}\text{O}_{13,54} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	38-239	2,4
		$\text{C}_{2,56}\text{H}_{7,68}\text{Al}_2\text{N}_{0,64}\text{Na}_{1,44}\text{O}_{20,24}\text{Si}_{8,1}$	43-46	4,05
DIR4	0,57	$\text{Na}_{1,88}\text{Al}_2\text{Si}_{2,77}\text{O}_{9,48}$	48-730	1,385
		$\text{Na}_{1,88}\text{Al}_2\text{Si}_{4,8}\text{O}_{13,54} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	38-239	2,4
		$\text{Na}_{1,84}\text{Al}_2\text{Si}_{2,88}\text{O}_{9,68}$	48-731	1,44
		$\text{Na}_{2,06}\text{Al}_2\text{Si}_{3,8}\text{O}_{11,63} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	38-240	1,9
DIR5	0,59	$\text{Na}_{2,06}\text{Al}_2\text{Si}_{3,8}\text{O}_{11,63} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	38-240	1,9
		$\text{Na}_{1,88}\text{Al}_2\text{Si}_{2,77}\text{O}_{9,48}$	48-730	1,385
		$\text{Li}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$	38-317	0,5
DIR6	0,58	$\text{Na}_{2,06}\text{Al}_2\text{Si}_{3,8}\text{O}_{11,63} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	38-240	1,9
		$\text{Na}_{1,88}\text{Al}_2\text{Si}_{2,77}\text{O}_{9,48}$	48-730	1,385
DIR7	0,49	$\text{Na}_{55}(\text{Al}_{55}\text{Si}_{137}\text{O}_{384})(\text{C}_8\text{H}_{10})_{9,144}$	80-2463	2,491

Igualmente los perfiles de difracción comparativos de todas las 7 muestras de síntesis con agentes directores sin semilla, junto con la muestra de control se pueden observar en la **Figura 22**.

Al observar los diferentes perfiles de difracción de las muestras con directores (*DIR1* a *DIR7*) y compararla con la muestra de control, se pueden observar ciertas similitudes en algunos picos, principalmente en las fases de zeolitas tipo Faujasita, indicando que los agentes directores produjeron un efecto inductor que tuvo influencia en las fases resultantes de las muestras.

También se puede apreciar que la fase encontrada con mayor relación molar Si/Al es un Silicato de Tetrametilamonio Sodio Aluminio con 4,05, superior a las de las fases encontrados por síntesis hidrotérmica de zeolitas, y demostrando que el uso de agentes directores puede incrementar la relación molar Si/Al del producto.

Figura 22. Perfiles de difracción para los productos comparando los agentes directores *DIR1*, *DIR2*, *DIR3*, *DIR4*, *DIR5*, *DIR6* y *DIR7*, y la muestra de control *CON1*.



6.3.3 Síntesis con agentes directores y semilla De igual manera que con el procedimiento anterior, para una zeolita de relación molar Si/Al de 8, se agrega el agente director y también 0,5 g de semilla, que es clinoptilolita comercial. Los sólidos obtenidos, en orden de directores, se llamaron *DIR8*, *DIR9*, *DIR10*, *DIR11*, *DIR12*, *DIR13* y *DIR14*, y sus perfiles de difracción se observan en la **Figura 23**.

En estos perfiles de difracción, los productos en los cuales se les agrego la semilla presentas fases y perfiles muy similares, esto indica el fuerte direccionamiento que produce tener una semilla al momento de la reacción. Las diferentes fases encontradas corroboran los dicho anteriormente, ya que para las muestras *DIR9*, *DIR10*, *DIR11*, *DIR12*, *DIR13* y *DIR14*, sus fases encontrar son las mismas; y estas se observan en la **Tabla 20**.

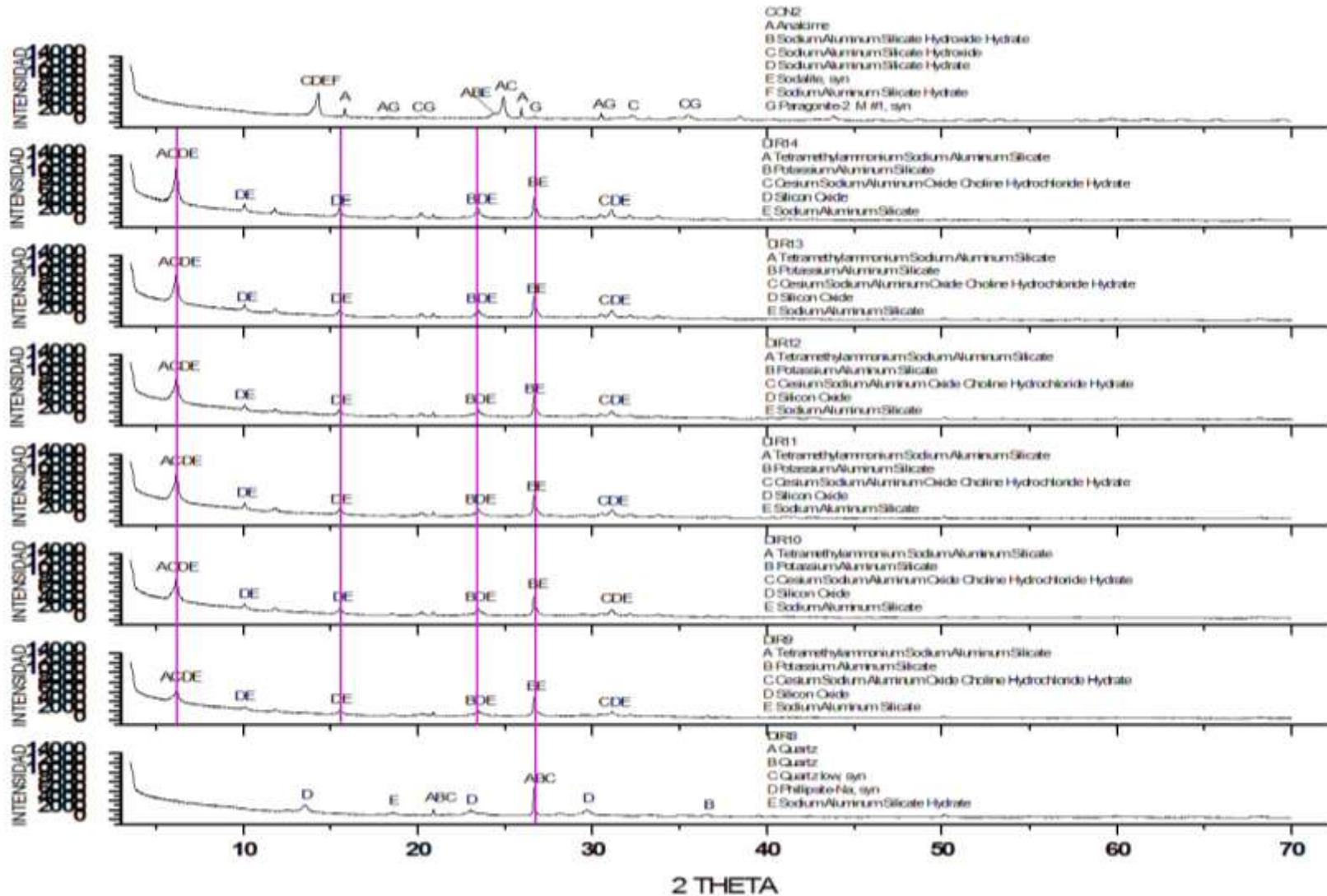
Tabla 20. Fases encontradas para los productos con agentes directores y semilla.

Nombre de la muestra	Masa g	Fases	PDF	Relación Si/Al
<i>DIR8</i>	0,6	SiO ₂	85-795	-
		SiO ₂	85-797	-
		SiO ₂	78-1252	-
		Na _{6,4} Al _{6,4} Si _{9,6} O ₃₂ · 4,6 H ₂ O	24-1046	1,5
		Na _{3,552} (Al _{3,6} Si _{12,4} O ₃₂) (H ₂ O) _{10,656}	80-699	3,444
<i>DIR9</i> , <i>DIR10</i> , <i>DIR11</i> , <i>DIR12</i> , <i>DIR13</i> , <i>DIR14</i>	0,93	C _{2,56} H _{7,68} Al ₂ N _{0,64} Na _{1,44} O _{20,24} Si _{8,1}	43-46	4,05
		K ₂₄ (Al ₂₄ Si ₈₄ O ₂₁₆)	87-1614	3,5
		C _{2,5} H _{7,5} Cl _{0,50} N _{0,50} O _{0,50} · Al ₂ O ₃ · 11,1Na ₂ O · 0,38Cs ₂ O · x	42-377	-
		Si O ₂	45-111	-
		Na _{1,88} Al ₂ Si _{2,77} O _{9,48}	48-730	1,385

Como se puede apreciar por los resultados predominan en los productos las fases tipo Faujasita, con un incremento en la cantidad de fases, sin embargo, a diferencia del experimento anterior, los resultados de las fases encontradas de las muestras con directores y semilla (*DIR8-DIR14*) y la muestra de control, no presentan similitudes, resultando en fases diferentes para las muestras. Con estos resultados podemos indicar el direccionamiento que puede tener un agente director con semilla.

Igualmente, al igual que en la etapa anterior, la fase encontrada con mayor relación molar Si/Al es un Silicato de Tetrametilamonio Sodio Aluminio con 4,05, superior a las de las fases encontrados por síntesis hidrotérmica de zeolitas, y demostrando que tanto el uso de agentes directores como de semillas puede incrementar la relación molar Si/Al del producto.

Figura 23. Perfiles de difracción para los productos comparando los agentes directores *DIR8*, *DIR9*, *DIR10*, *DIR11*, *DIR12*, *DIR13* y *DIR14*, y la muestra de control CON2.



6.4 PRUEBAS EN CULTIVOS DE RÁPIDO CRECIMIENTO.

Para las pruebas de cultivo, como se indicó en el procedimiento, se toman 11 cultivos los cuales tendrán muestras de productos zeolíticos sintetizados. Los cultivos corresponden a siembras de semillas de cilantro (*Coriandrum sativum*) y las muestras fueron tomadas de fases anteriores, en los cuales tenemos 2 muestras de síntesis hidrotérmica *SIN7* y *SIN8* (cultivos 1 y 2), dos muestras de destrucción de la caja zeolítica, *DES4* y *DES5* (cultivos 3 y 4), dos muestras de reconstrucción de la caja zeolítica, *REC4* y *REC9* (cultivos 5 y 6), las dos muestras de control para el uso de agentes directores sin y con semilla, *CON1* y *CON2* (cultivos 7 y 8), y finalmente dos muestras usando agentes directores sin y con semilla, *DIR3* y *DIR10* (cultivos 9 y 10), correspondiendo a 10 cultivos, más uno que corresponde al de control y el cual no se le agregó muestra (cultivos 11).

Las muestras se montaron el día 14 de noviembre de 2015 en una de las ventanas del laboratorio, un montaje que se puede observar en la **Figura 24**.

Figura 24. a). Montaje realizado para los 11 muestras en las pruebas de cultivo de rápido crecimiento (cilantro). **b).** Acercamiento del sistema de riego por macrogoteo, del montaje para las pruebas de cultivo de rápido crecimiento.

a)



b)



Los cultivos se mantuvieron con agua desde la fecha de montaje, 14 de noviembre, hasta la mañana del 30 de noviembre para un total de 15 días aproximados, a partir del 30 de noviembre se cambió por gallinaza hasta la mañana del 07 de diciembre completando 7 días, desde el 07 de diciembre se mantuvo con solución de nutrientes hasta mediados del 09 de diciembre, finalizando con otra vez gallinaza la cual se montó desde la tarde del 09 de noviembre hasta la recolección de las muestras el 12 de noviembre por la mañana. La **Tabla 21** permite observar de mejor manera el tiempo utilizado.

Tabla 21. Calendario de riego de los cultivos; ■ agua, ■ gallinaza, ■ nutrientes

Mes	Lun		Mar		Mie		Jue		Vie		Sab		Dom	
	AM	P M	AM	PM	A M	P M	AM	PM	AM	PM	A M	P M	AM	PM
Nov.		09		10		11		12		13				15
		16		17		18		19		20			21	22
		23		24		25		26		27			28	29
Dic.		30		01		02		03		04			05	06
		07		08		09		10		11			12	13

Debido a que se va a utilizar tamo de arroz en la siembra como la tierra, este no aporta ningún nutriente durante todo el tiempo que duro el experimento, siendo el riego a los cultivos su único aporte nutricional, y observando de manera más detallada el paso a paso en la etapa de germinación en los cultivos de cilantro (*Coriandrum sativum*).

También, como se había comentado las semillas utilizadas para el cultivo son de cilantro (*Coriandrum sativum*), la cual se desarrolla en climas templados y germina a temperaturas entre 13 y 28°C. Debido a que la ventana en la cual estaba amarrado el montaje se encuentra un poco resguardada por la estructura del edificio, a los cultivos no les da el sol directamente, lo que disminuye la posibilidad de quemarse los brotes e igualmente pasa con la lluvia, la cual no cae directamente, lo que no ahogaría el cultivo en caso de caer una lluvia muy prolongada.

A continuación se muestra registros del clima para ese tiempo, observando cualquier variación que pudieran afectar los brotes de cilantro (*Coriandrum sativum*).

Tabla 22. Registro del clima para Bucaramanga. (acuuweather)

Días	Temperatura Máxima (°C)	Temperatura Mínima (°C)	Precipitación
14/11/2015	29°	19°	0 mm
15/11/2015	26°	20°	10 mm
16/11/2015	25°	19°	9 mm
17/11/2015	26°	18°	0 mm
18/11/2015	23°	19°	1 mm
19/11/2015	26°	18°	0 mm
20/11/2015	26°	18°	1 mm
21/11/2015	26°	15°	0 mm
22/11/2015	27°	19°	0 mm
23/11/2015	25°	20°	1 mm
24/11/2015	27°	29°	0 mm
25/11/2015	28°	22°	0 mm
26/11/2015	27°	19°	0 mm
27/11/2015	26°	20°	0 mm
28/11/2015	25°	19°	0 mm
29/11/2015	25°	18°	0 mm
30/11/2015	28°	19°	0 mm
01/12/2015	29°	20°	0 mm
02/12/2015	30°	19°	0 mm
03/12/2015	27°	19°	2 mm
04/12/2015	29°	19°	0 mm
05/12/2015	29°	16°	0 mm
06/12/2015	29°	19°	0 mm
07/12/2015	29°	19°	0 mm
08/12/2015	28°	22°	0 mm
09/12/2015	28°	19°	0 mm
10/12/2015	29°	18°	0 mm
11/12/2015	29°	20°	0 mm
12/12/2015	28°	19°	0 mm

En la primera semana no se observaron ninguna germinación de las semillas plantadas; es a partir de la segunda semana en el que se puede apreciar brotes de cilantro. Los primeros brotes de cilantro se pudieron apreciar en los cultivos 1, 3, 5 y 10; seguidos de los cultivos 2, 6 y 8. Al finalizar las dos primeras semanas no se pudieron apreciar brotes en los cultivos 4, 7, 9 y 11. Al finalizar el riego con

agua, el día 30 de noviembre, ya podíamos apreciar brotes en casi todos los cultivos, con minorías en los cultivos 4, 7 y 9; y en el cultivo 11 no se presentaba todavía ningún brote.

Durante la siguiente semana se pudieron observar un incremento en los botes de cilantro para todos los cultivos, en especial para los cultivos 1, 2, 6, 8 y 10; se pudieron apreciar los primeros brotes en el cultivo 11, pero este cultivo junto a los cultivos 4, 7 y 9 no superaban los 3 brotes. Al finalizar el tiempo de riego con gallinaza, el día 07 de diciembre, se apreciaron gran cantidad de brotes en los cultivos 1, 2, 3, 5, 6, 8, 10 y 11, incrementándose la cantidad en el cultivo 11; moderada cantidad de brotes en los cultivos 7 y 9, y un mínimo de brotes en el cultivo 4. Para el día 09 de diciembre, finalizando el riego con solución de nutrientes, la cantidad de brotes aumento ligeramente para cada cultivo, todavía siendo el cultivo 4 el que tenía la menor producción. Finalmente, para el día de recolección, el 12 de noviembre, continúo esta tendencia, observando incrementos ligeros en los cultivos, siendo el cultivo 4 el que presente la menor cantidad de brotes, y observando que lo cultivos que presentaron brotes más tempranos, terminaron marchitándose algunos de esos brotes.

Estos resultados son muy significativos, ya que se apreció como durante los primeros días, en los cuales la semilla solo había sido regada con agua, se presentó una mayor germinación en los cultivos a los cuales se le había agregado el material zeolítico, mientras que al empezar a regar con soluciones de gallinaza y nutrientes, la cantidad de brotes que germinaron empezó a ser más nivelada

A continuación se presenta un registro fotográfico para los días 30 de noviembre, y 04, 07, 09 y 12 de diciembre, donde se observa los brotes de cilantro que germinaron en cada cultivo.

Figura 25. Registro fotográfico del día 30 de noviembre para los 11 cultivos de cilantro (*Coriandrum sativum*).

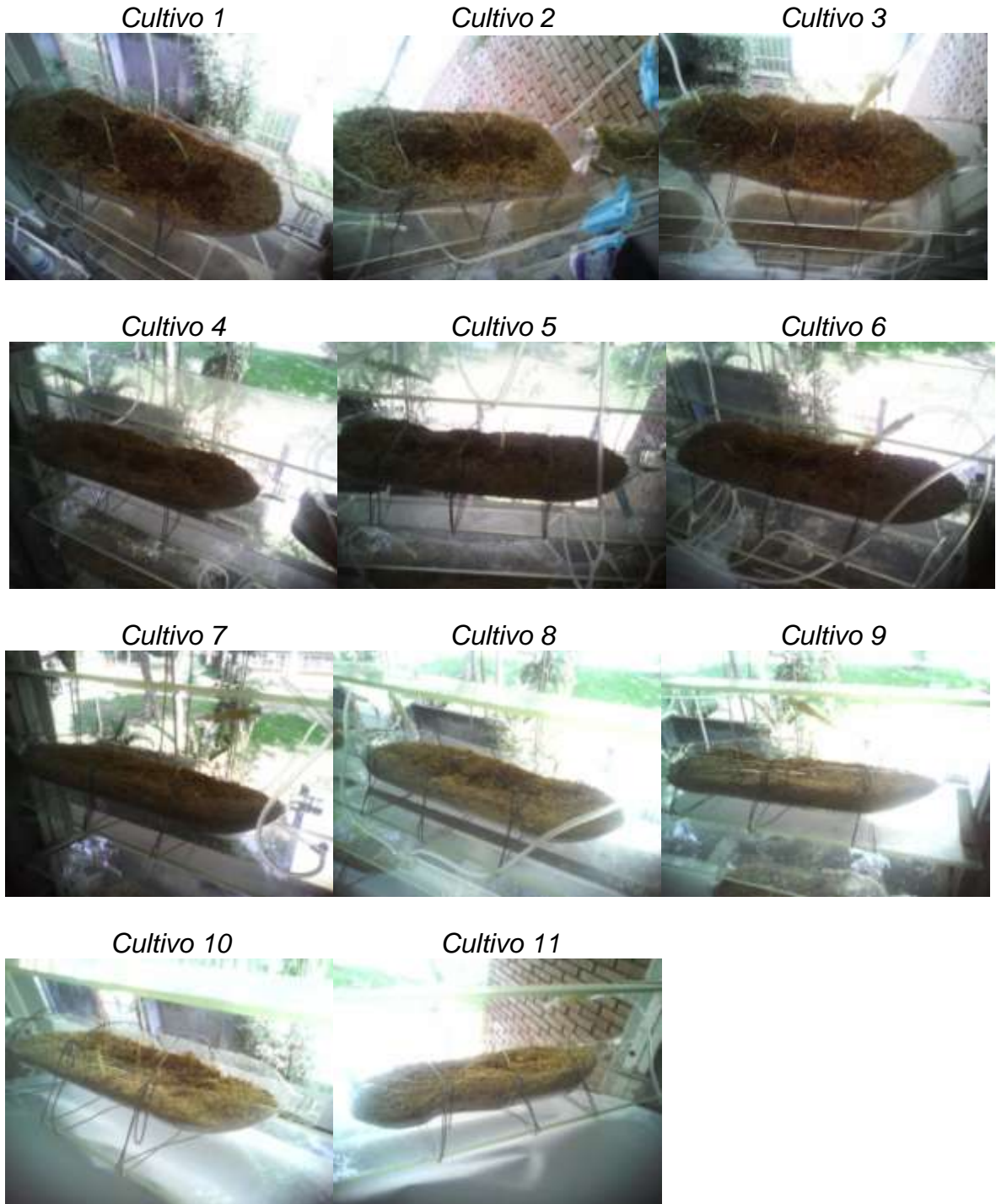


Figura 26. Registro fotográfico del día 04 de diciembre para los 11 cultivos de cilantro (*Coriandrum sativum*).

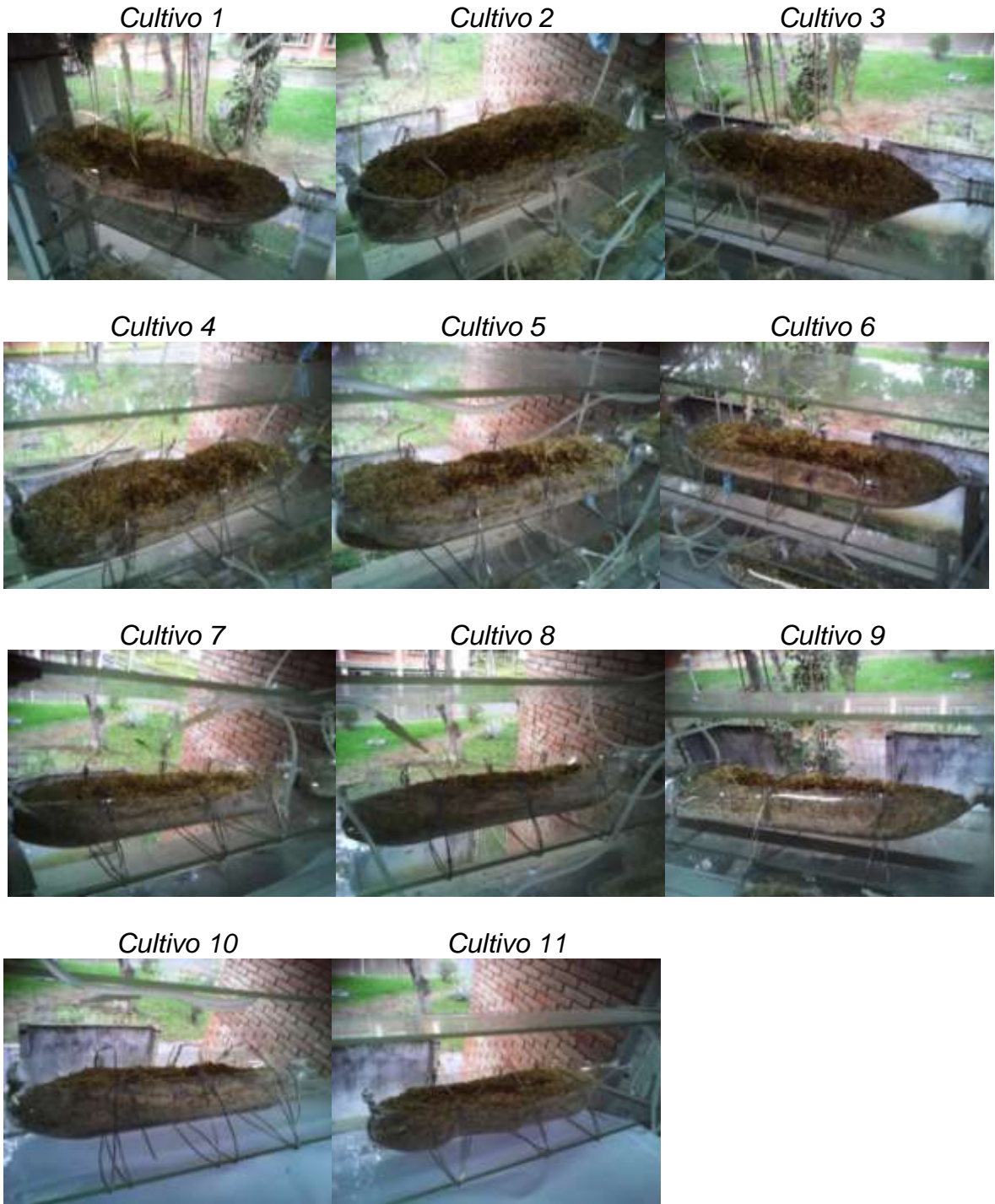


Figura 27. Registro fotográfico del día 07 de diciembre para los 11 cultivos de cilantro (*Coriandrum sativum*).

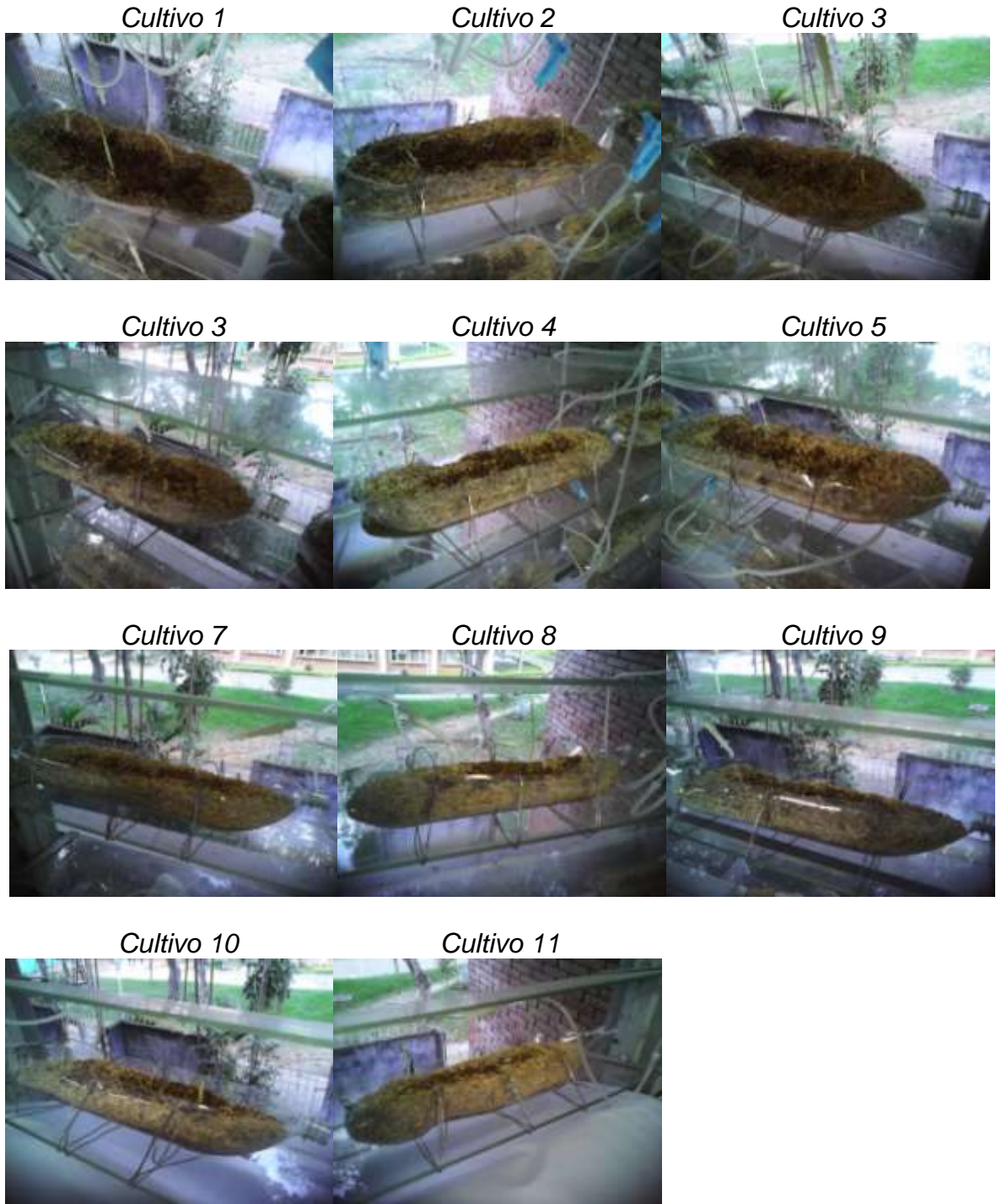


Figura 28. Registro fotográfico del día 09 de diciembre para los 11 cultivos de cilantro (*Coriandrum sativum*).

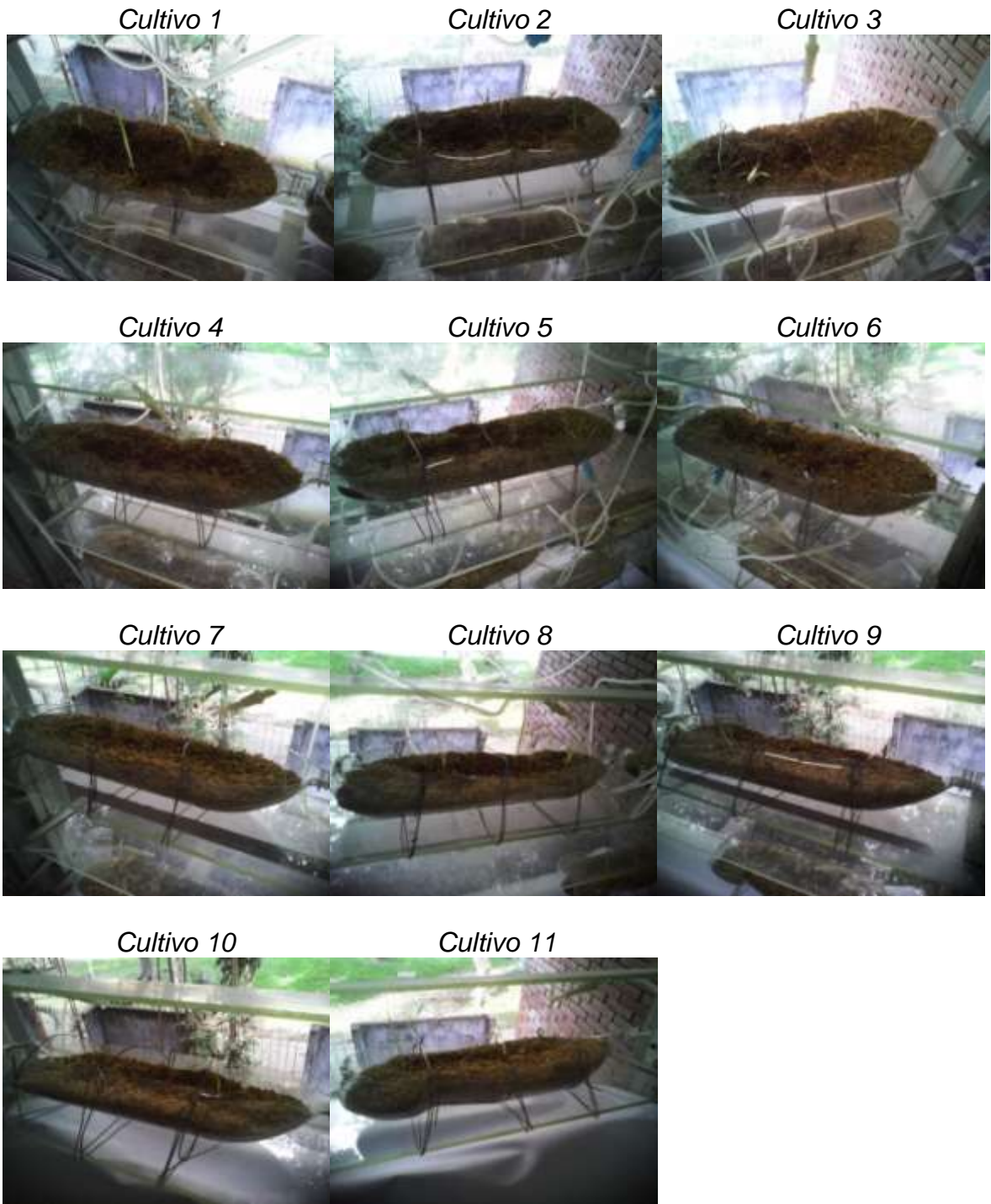
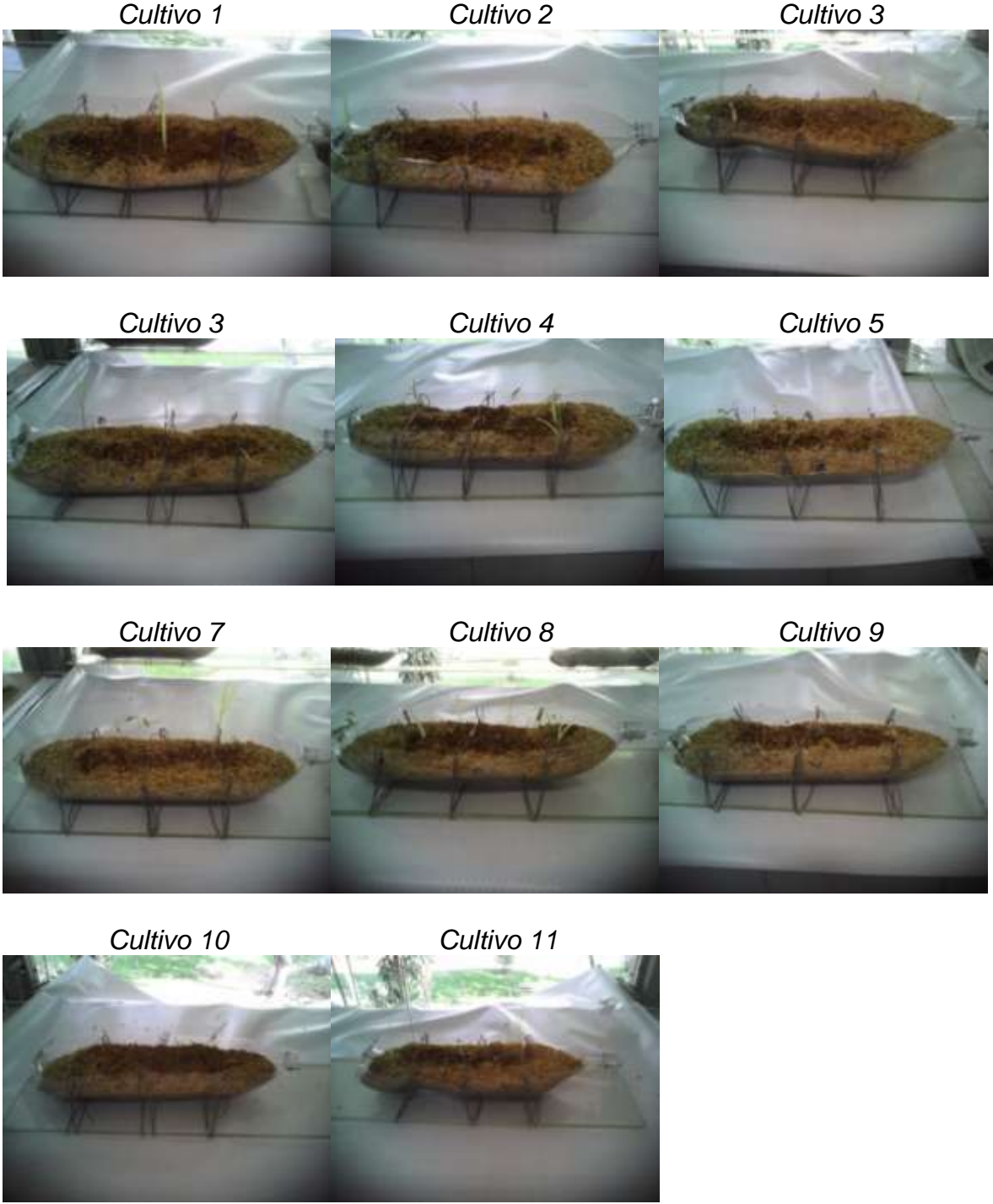


Figura 29. Registro fotográfico del día 12 de diciembre para los 11 cultivos de cilantro (*Coriandrum sativum*). Día de recolección de cultivos.

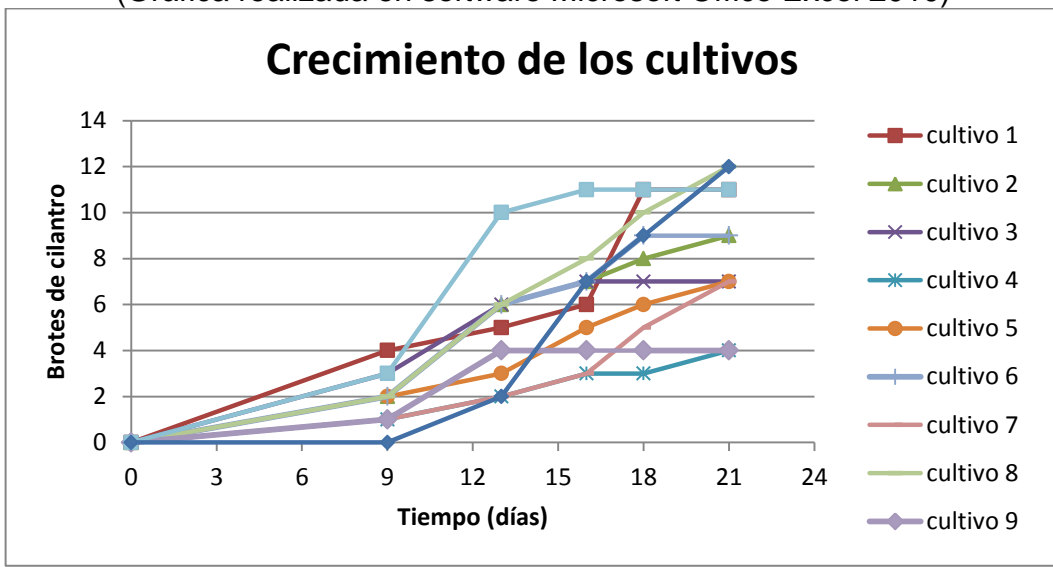


Los brotes de cilantro germinaron a un determinado ritmo en cada cultivo, y en algunos casos se marchitaron brotes de cultivos que germinaron primero. En la **Tabla 22** se puede apreciar un estimado observable del número de brotes en cada cultivo para cada una de las fechas en que se realizó la inspección; e igualmente en la **Figura 30** podemos apreciar la cantidad de brotes de cilantro por cada día de inspección realizado, partiendo el 21 de noviembre como el día 0.

Tabla 23. Numero de brotes para cada cultivo en las fechas de inspección; ■ agua, ■ gallinaza, ■ nutrientes

		Riego					
Numero de brotes	Cultivos	Fechas de inspección					
		21 Nov.	30 Nov.	04 Dic.	07 Dic.	09 Dic.	12 Dic.
		1	0	4	5	6	11
2	0	2	6	7	8	9	
3	0	3	6	7	7	7	
4	0	1	2	3	3	4	
5	0	2	3	5	6	7	
6	0	2	6	7	9	9	
7	0	1	2	3	5	7	
8	0	2	6	8	10	12	
9	0	1	4	4	4	4	
10	0	3	10	11	11	11	
11	0	0	2	7	9	12	

Figura 30. Grafica de la cantidad de brotes en cada fecha de inspección. (Gráfica realizada en software Microsoft Office Excel 2010)



Al observar la **Figura 30** nos podemos dar cuenta que el cultivo 1 tuvo en los primeros 9 días la mayor cantidad de germinación de brotes, permaneciendo esa tendencia lineal los siguientes días hasta los últimos 5 días donde punteo hasta alcanzar el máximo posible, igualmente el cultivo 10 tuvo la segunda mayor cantidad de germinación de brotes en los primeros 9 días, para después puntear en la cantidad de brotes alcanzando su máximo a los 16 días, y quedándose estancada en esa cifra los siguientes días. En contraste con estos resultados podemos observar el cultivo 11, el cual fue el que más tardó en germinar sus primeros brotes hasta los 13 días pero que sufriría un repunte hasta alcanzar su máximo y ser uno de los cultivos con más brotes en la inspección final. En la mayoría de los demás cultivos durante los 9 días germinaron sus primeros brotes manteniéndose una tendencia en el crecimiento de la cantidad de brotes. Caso aparte representan los cultivos 4 y 9, los cuales tuvieron la menos cantidad de brotes al finalizar; el cultivo 4 presenta la menor germinación de brotes, obteniendo alrededor de un brote por cada inspección, alrededor de 1 nacimiento de brote cada 3 días, después de los primeros 9 días, mientras el cultivo 9 alcanzó su máximo de brotes a los 13 días, quedándose estancado los días siguientes sin ninguna otra germinación.

El día 12 de diciembre se realizó la inspección final, y la recolección de todos los brotes de cilantro que germinaron, se tomaron medidas de longitud a los tallos, hojas, raíces y demás, permitiendo determinar la calidad de los cultivos, e igualmente se le realizó un registro fotográfico tomando constancia del trabajo realizado.

Para la presentación de los resultados, se deben especificar algunos puntos en cuanto a las tomas de las medidas para cada uno de los brotes.

Brotes secos: Algunos brotes ya se encontraban secos, razón por la cual es difícil diferenciar hojas y tallo, y su única medida corresponde al largo total. Sin embargo, en algunos casos se puede apreciar las ramificaciones del tallo, diferenciando entre el tallo y las hojas, pero sin poder apreciar las medidas del ancho de las hojas. Los brotes secos presentarán con la letra **S**.

Hojas: Las medidas de la hoja se tomaron tanto en largo como en ancho. Algunos brotes presentes más de una hoja, para la cual se tomara la medida de cada una de las hojas, y en el promedio final, se toman en cuenta todas las hojas independientemente si viene de uno solo o muchos brotes.

Tallo: Las medidas del tallo se tomaron desde la semilla hasta el inicio de la hoja.

Raíz: En algunos brotes las raíces tienen diversas ramificaciones, razón por lo cual se tomaron únicamente las dos medidas más largas de las mismas.

Largo: Esta medida corresponde a la longitud más grande tomada del brote, desde la punta de la hoja más larga hasta la punta de la raíz, sin tomar en consideración otras ramificaciones.

Cultivo 1

El cultivo 1 corresponde a la muestra SIN7, y se recogieron 11 brotes. Los resultados se muestran a continuación:

Tabla 24. Mediciones de los brotes recogidos del cultivo 1.

Medida (mm)	Numero de brotes											Promedio
	1	2S	3S	4S	5S	6	7	8	9	10	11	
1° hoja (largo)	88	65	40	-	-	11	9	14	10	11	10	30,09
2° hoja (largo)	26	41	40	-	-	-	-	-	-	-	-	
1° hoja (ancho)	3	1	1	-	-	3	3	3	2	3	2	2
2° hoja (ancho)	2	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-	
Tallo	47	45	41	-	-	31	26	27	27	18	27	31,56
1° raíz	30	40	22	-	-	-	16	27	-	7	-	21,5
2° raíz	18	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Largo	165	150	103	64	12	42	51	68	37	36	37	68,73

Figura 31. Registro fotográfico para el cultivo **a)** Mediciones del brote 1, el más largo. **b)** Comparaciones de las mediciones de todos los brotes del cultivo 1, de izquierda a derecha del brote 1 al brote 11.



Cultivo 2

El cultivo 2 corresponde a la muestra SIN8, y se recogieron 9 brotes. Los resultados se muestran a continuación:

Tabla 25. Mediciones de los brotes recogidos del cultivo 2.

Medida (mm)	Numero de brotes									Promedio
	1	2 S	3 S	4 S	5	6 S	7	8	9	
1° hoja (largo)	76	26	22	30	15	43	10	7	7	26,5
2° hoja (largo)	47	27	-	-	-	8	-	-	-	
1° hoja (ancho)	3	1	1	1	3	1	1	1	1	1,5
2° hoja (ancho)	3	1	-	-	-	1	-	-	-	
Tallo	54	54	43	30	43	27	31	16	9	34,11
1° raíz	68	-	-	19	31	-	7	9	-	25,28
2° raíz	36	-	-	-	-	-	7	-	-	
Largo	198	81	65	79	89	70	48	32	16	75,33

Figura 32. Registro fotográfico para el cultivo 2 **a)** Mediciones del brote 1, el más largo. **b)** Comparaciones de las mediciones de todos los brotes del cultivo 2, de izquierda a derecha del brote 1 al brote 9.



Cultivo 3

El cultivo 3 corresponde a la muestra DES4, y se recogieron 7 brotes. Los resultados se muestran a continuación:

Tabla 26. Mediciones de los brotes recogidos del cultivo 3.

Medida (mm)	Numero de brotes							Promedio
	1	2	3 <u>S</u>	4	5 <u>S</u>	6 <u>S</u>	7	
1° hoja (largo)	80	51	-	35	40	-	13	32,55
2° hoja (largo)	46	27	-	28	30	-	5	
3° hoja (largo)	-	-	-	-	-	-	3	
1° hoja (ancho)	1	2	-	1	1	-	3	1,55
2° hoja (ancho)	3	1	-	2	1	-	1	
3° hoja (ancho)	-	-	-	-	-	-	1	
Tallo	42	47	-	33	21	-	18	32,2
1° raíz	48	58	-	35	12	-	19	28,44
2° raíz	26	12	-	34	12	-	-	
Largo	170	156	98	103	73	39	50	98,42

Figura 33. Registro fotográfico para el cultivo 3 **a)** Mediciones del brote 1, el más largo. **b)** Comparaciones de las mediciones de todos los brotes del cultivo 3, de izquierda a derecha del brote 1 al brote 7.



Cultivo 4

El cultivo 4 corresponde a la muestra DES5, y se recogieron 4 brotes. Los resultados se muestran a continuación:

Tabla 27. Mediciones de los brotes recogidos del cultivo 4.

Medida (mm)	Numero de brotes				Promedio
	1	2	3	4	
1° hoja (largo)	53	25	23	16	24,75
2° hoja (largo)	45	16	18	2	
1° hoja (ancho)	3	2	1	1	1,5
2° hoja (ancho)	2	1	1	1	
Tallo	57	35	27	15	33,5
1° raíz	73	22	52	53	45,4
2° raíz	27	-	-	-	
Largo	183	82	102	84	112,75

Figura 34. Registro fotográfico para el cultivo 4 **a)** Mediciones del brote 1, el más largo. **b)** Comparaciones de las mediciones de todos los brotes del cultivo 4, de izquierda a derecha del brote 1 al brote 4.



Cultivo 5

El cultivo 5 corresponde a la muestra REC4, y se recogieron 7 brotes. Los resultados se muestran a continuación:

Tabla 28. Mediciones de los brotes recogidos del cultivo 5.

Medida (mm)	Numero de brotes							Promedio
	1	2 <u>S</u>	3	4	5 <u>S</u>	6	7	
1° hoja (largo)	87	36	30	13	32	20	18	30
2° hoja (largo)	38	22	18	12	34	-	-	
1° hoja (ancho)	4	1	2	1	1	3	3	2,25
2° hoja (ancho)	3	1	4	3	1	-	-	
Tallo	42	32	39	54	37	27	31	37,43
1° raíz	54	31	32	-	-	11	22	24,43
2° raíz	10	11	-	-	-	-	-	
Largo	183	99	101	67	71	68	71	94,29

Figura 35. Registro fotográfico para el cultivo 5. **a).** Mediciones del brote 1, el más largo. **b).** Comparaciones de las mediciones de todos los brotes del cultivo 5, de izquierda a derecha del brote 1 al brote 7.



Cultivo 6

El cultivo 6 corresponde a la muestra REC9, y se recogieron 9 brotes. Los resultados se muestran a continuación:

Tabla 29. Mediciones de los brotes recogidos del cultivo 6.

Medida (mm)	Numero de brotes									Promedio
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
1° hoja (largo)	50	41	18	12	14	14	13	11	10	19,64
2° hoja (largo)	35	19	-	-	14	14	-	-	-	
3° hoja (largo)	-	10	-	-	-	-	-	-	-	
1° hoja (ancho)	1	2	3	3	3	3	3	2	1	2,5
2° hoja (ancho)	1	4	-	-	3	3	-	-	-	
3° hoja (ancho)	-	3	-	-	-	-	-	-	-	
Tallo	35	33	27	31	40	30	20	22	12	27,78
1° raíz	25	13	31	24	-	-	11	5	15	16,25
2° raíz	6	-	-	-	-	-	-	-	-	
Largo	110	87	76	67	54	44	44	38	37	61,89

Figura 36. Registro fotográfico para el cultivo 6 **a)** Mediciones del brote 1, el más largo. **b)** Comparaciones de las mediciones de todos los brotes del cultivo 6, de izquierda a derecha del brote 1 al brote 9.



Cultivo 7

El cultivo 7 corresponde a la muestra CON1, y se recogieron 7 brotes. Los resultados se muestran a continuación:

Tabla 30. Mediciones de los brotes recogidos del cultivo 7.

Medida (mm)	Numero de brotes							Promedio
	1	2	3	4	5	6	7	
1° hoja (largo)	70	24	18	25	20	15	-	25,08
2° hoja (largo)	42	24	14	25	-	-	-	
3° hoja (largo)	-	7	-	17	-	-	-	
1° hoja (ancho)	2	5	1	1	1	1	-	2,33
2° hoja (ancho)	2	5	4	1	-	-	-	
3° hoja (ancho)	-	2	-	3	-	-	-	
Tallo	62	63	41	19	11	12	10	31,14
1° raíz	64	48	7	25	16	29	5	24,2
2° raíz	30	-	3	-	15	-	-	
Largo	196	135	66	69	47	56	15	83,43

Figura 37. Registro fotográfico para el cultivo 7 **a)** Mediciones del brote 1, el más largo. **b)** Comparaciones de las mediciones de todos los brotes del cultivo 7, de izquierda a derecha del brote 1 al brote 7.



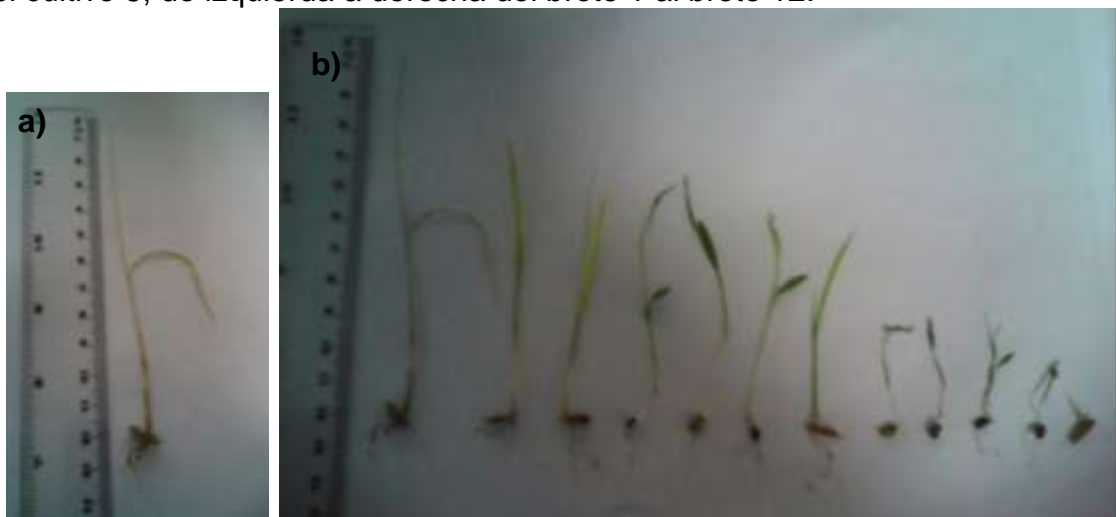
Cultivo 8

El cultivo 8 corresponde a la muestra CON2, y se recogieron 12 brotes. Los resultados se muestran a continuación:

Tabla 31. Mediciones de los brotes recogidos del cultivo 8.

Medida (mm)	Numero de brotes												Promedio
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
1° hoja (largo)	64	55	44	46	33	33	36	15	13	11	5	-	26,24
2° hoja (largo)	55	16	45	14	20	14	15	-	-	7	5	-	
3° hoja (largo)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	
1° hoja (ancho)	2	3	3	2	3	1	2	3	3	2	3	-	2,33
2° hoja (ancho)	1	2	3	4	4	3	1	-	-	2	1	-	
3° hoja (ancho)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	
Tallo	54	40	29	34	50	36	26	32	20	21	18	5	30,41
1° raíz	24	25	86	15	15	24	70	4	17	20	16	4	22,71
2° raíz	18	21	7	-	-	-	11	-	-	9	-	-	
Largo	142	120	160	95	98	93	132	51	50	52	39	9	86,75

Figura 38. Registro fotográfico para el cultivo 8 **a)** Mediciones del brote 1, el más largo sin contar la raíz. **b)** Comparaciones de las mediciones de todos los brotes del cultivo 8, de izquierda a derecha del brote 1 al brote 12.



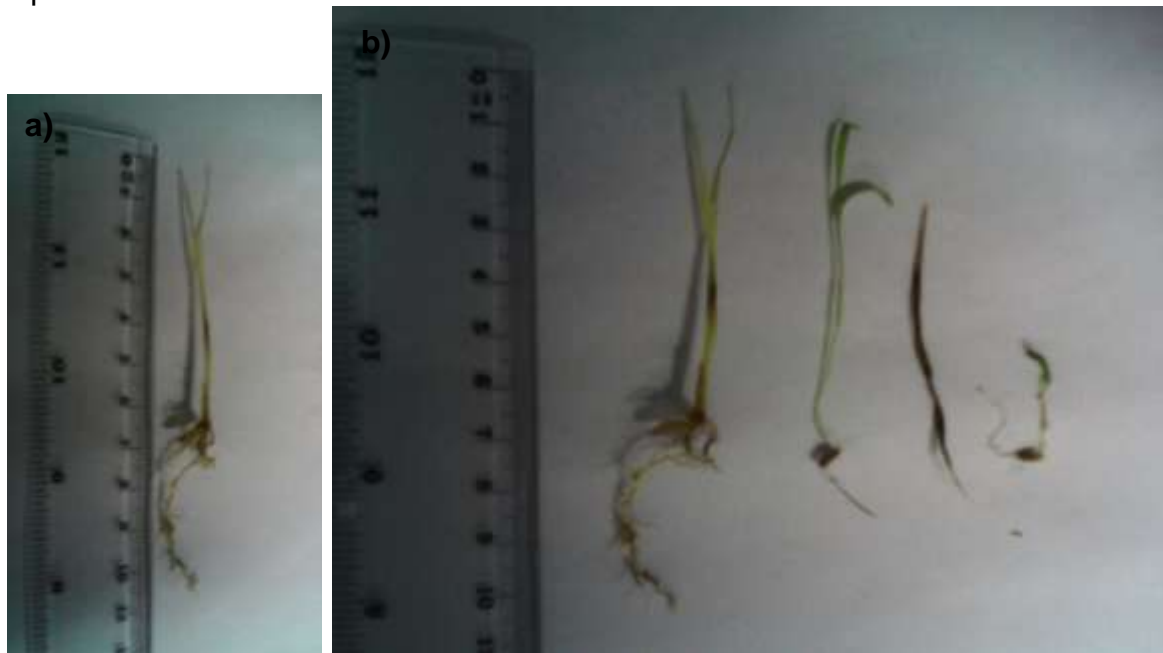
Cultivo 9

El cultivo 9 corresponde a la muestra DIR3, y se recogieron 4 brotes. Los resultados se muestran a continuación:

Tabla 32. Mediciones de los brotes recogidos del cultivo 9.

Medida (mm)	Numero de brotes				Promedio
	1	2	3 <u>S</u>	4	
1° hoja (largo)	34	25	-	10	20,67
2° hoja (largo)	33	17	-	5	
1° hoja (ancho)	2	1	-	3	1,83
2° hoja (ancho)	1	3	-	1	
Tallo	31	47	-	24	34
1° raíz	54	14	-	30	26,5
2° raíz	8	-	-	-	
Largo	119	86	66	64	83,75

Figura 39. Registro fotográfico para el cultivo 9 a). Mediciones del brote 1, el más largo. b). Comparaciones de las mediciones de todos los brotes del cultivo 9, de izquierda a derecha del brote 1 al brote 4.



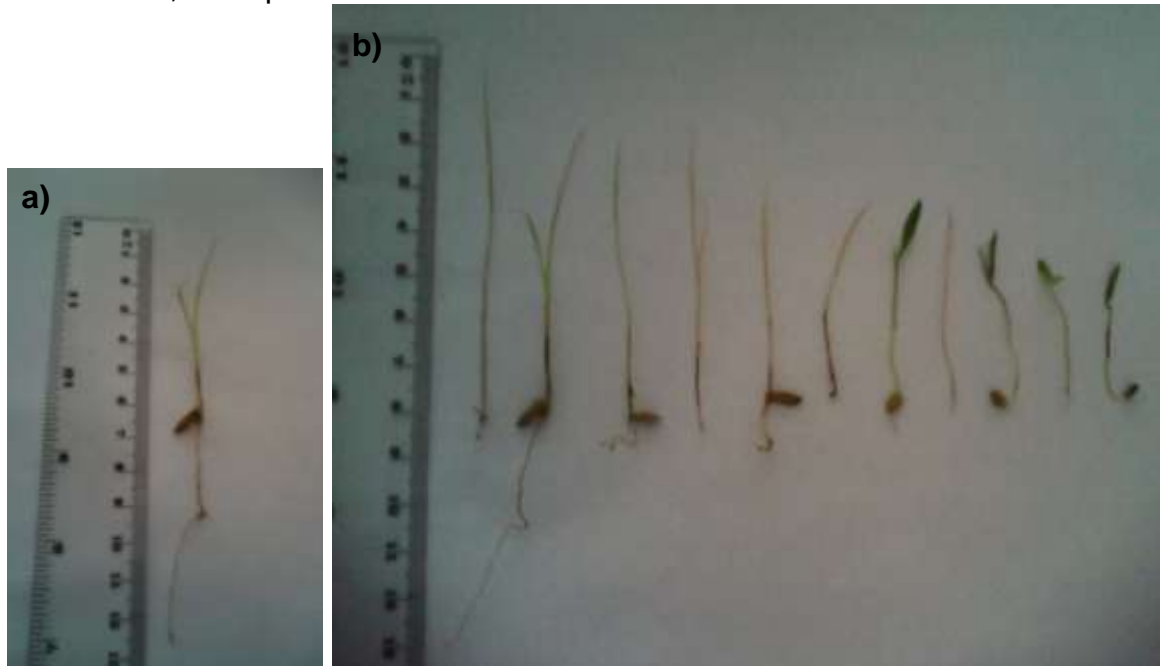
Cultivo 10

El cultivo 10 corresponde a la muestra DIR10, y se recogieron 11 brotes. Los resultados se muestran a continuación:

Tabla 33. Mediciones de los brotes recogidos del cultivo 10.

Medida (mm)	Numero de brotes											Prome dio
	1S	2	3	4S	5S	6S	7	8S	9	10	11	
1° hoja (largo)	-	37	56	32	23	-	17	-	13	6	10	18,79
2° hoja (largo)	-	23	-	10	18	-	3	-	9	6	-	
1° hoja (ancho)	-	2	1	1	1	-	3	-	2	3	3	1,71
2° hoja (ancho)	-	1	-	1	1	-	1	-	1	3	-	
Tallo	-	27	8	37	29	-	28	-	30	32	22	26,63
1° raíz	-	64	32	-	14	-	6	-	-	-	-	25,4
2° raíz	-	-	-	-	11	-	-	-	-	-	-	
Largo	89	128	96	69	66	48	51	47	43	38	32	64,27

Figura 40. Registro fotográfico para el cultivo 10 **a)** Mediciones del brote 2, el más largo, contando la raíz **b)** Comparaciones de las mediciones de todos los brotes del cultivo 10, de izquierda a derecha del brote 1 al brote 11



Cultivo 11

El cultivo 11 corresponde a la muestra de control, y se recogieron 12 brotes. Los resultados se muestran a continuación:

Tabla 34. Mediciones de los brotes recogidos del cultivo 11.

Medida (mm)	Numero de brotes												Promedio
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
1° hoja (largo)	71	60	49	42	47	42	21	18	24	16	14	8	27,24
2° hoja (largo)	-	44	36	16	17	-	-	6	3	-	9	2	
3° hoja (largo)	-	-	27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
1° hoja (ancho)	2	2	2	3	2	1	5	4	1	4	4	2	2,14
2° hoja (ancho)	-	3	1	1	3	-	-	1	1	-	1	1	
3° hoja (ancho)	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Tallo	59	52	43	40	35	23	41	38	32	24	23	33	36,92
1° raíz	52	53	53	68	31	25	25	35	48	23	23	2	34,21
2° raíz	-	-	22	19	-	-	-	-	-	-	-	-	
Largo	182	165	145	150	113	90	87	91	104	63	60	43	107,75

Figura 41. Registro fotográfico para el cultivo 11 **a)** Mediciones del brote 1, el más largo. **b)** Comparaciones de las mediciones de todos los brotes del cultivo 11, de izquierda a derecha del brote 1 al brote 12.



Una mejor perspectiva se tiene observando la **Tabla 35**, la cual presente un resumen de los promedios para los 11 cultivos.

Tabla 35. Promedio comparando los 11 cultivos.

Cultivo	Muestra añadida	Medidas (mm)					
		Hoja (largo)	Hoja (ancho)	Tallo	Raíz	Largo	Cantidad
1	<i>SIN7</i>	30,09	2,0	31,56	21,5	68,73	11
2	<i>SIN8</i>	26,5	1,5	34,11	25,28	75,33	9
3	<i>DES4</i>	32,55	1,55	32,3	28,44	98,42	7
4	<i>DES5</i>	24,75	1,5	33,5	45,4	112,75	4
5	<i>REC4</i>	30,0	2,25	37,43	24,43	94,29	7
6	<i>REC9</i>	19,64	2,5	27,78	16,25	61,89	9
7	<i>CON1</i>	25,08	2,33	31,14	24,2	83,43	7
8	<i>CON2</i>	26,24	2,33	30,41	22,71	86,75	12
9	<i>DIR3</i>	20,67	1,83	34,0	26,5	83,75	4
10	<i>DIR10</i>	18,79	1,71	26,63	25,4	64,27	11
11	-	27,24	2,14	36,92	34,21	107,75	12
Promedio		25,60	1,97	32,34	26,76	85,21	8,45

Como se puede recordar a todos los cultivos se les agrego una correspondiente muestra zeolítica sintetizada en este trabajo, las muestras en los cultivos 1 y 2 corresponden a síntesis hidrotérmica de zeolitas de relación molar Si/Al 3,125 y 2,4, en los cultivos 3 y 4 se tienen muestras amorfas derivadas de las anteriores a las cuales se les destruyo la caja zeolítica, los cultivos 5 y 6 son derivadas de las muestras anteriores a las cuales se les reconstruyo de caja zeolítica, los cultivos 7 y 8 corresponden a dos muestras de control para el uso de agentes directores sin y con semilla, los cultivos 9 y 10 son de muestras usando agentes directores con y sin semilla, y finalmente el cultivo 11 corresponde al de control al cual no se le agrego nada. En general al analizar la información se nos permite sacar algunas conclusiones.

Se puede observar que los cultivos con mayor cantidad de brotes corresponden a los cultivos 1, 8, 10 y 11. En los primeros cultivos 1 y 2, germinaron una cantidad considerable de brotes en comparación con otros, igualmente, las medidas de los brotes se encuentran en un rango promedio sin medidas destacables, en comparación con los cultivos 3 y 4, presentan una menor cantidad de brotes

germinados, sobre todo el cultivo 4 con solo 4 brotes, sin embargo, sus medidas en cuanto al largo de los brotes es de las mayores, por otro lado, en los cultivos 5 y 6, presentan una cantidad mayor de brotes que los anteriores, sin embargo las medidas de sus brotes son inferiores. Esto puede mostrar un contraste interesante a analizar para estas muestras, ya que aunque los cultivos con muestras iniciales presentan una mayor cantidad de brotes, las medidas de los brotes son menores, en comparación con las muestras destruidas, las cuales presentan una menor cantidad de brotes, pero unas mayores medidas en los brotes, y de las muestras reconstruidas las cuales presentan una cantidad de brotes y medidas de los brotes promedio, no siendo las mayores pero tampoco las menores.

Para los cultivos 7 y 8, germinaron una cantidad considerable de brotes, siendo el cultivo 8 uno en los que más germinaron, mientras sus medidas de los brotes se encuentran cercanas al promedio, por otro lado, los cultivos 9 y 10 se pueden observar una diferencia en cantidad de brotes, siendo el cultivo 9, uno de los menores con tan solo 4 brotes, y el cultivo 10 uno de los mayores con 11 brotes, en cuanto a sus medidas, la mayoría son inferiores al promedio pero se encuentran cercanas a estas. Otro contraste interesante resulta de observar como los cultivos 8 y 10, a los cuales se les agrego semilla de clinoptilolita, presentan mejores resultados en cuanto a cantidad, y en algunos casos calidad por las medidas de los brotes, que sus contrapartes los cultivos 7 y 9, los cuales no se les agrego semilla, estos es concordante con el marco de antecedentes, ya que la clinoptilolita es utilizada en los cultivos agrícolas mejorando la producción de los mismos.

Finalmente, el cultivo 11, al cual no se le agrego ninguna muestra, presenta una de la mayor cantidad de brotes germinados, y en cuanto a calidad, todas las medidas de sus brotes se encuentran por encima de sus promedios. Al comparar el cultivo 11, el de control, con los demás cultivos, se puede llegar a la conclusión de que el agregar un material zeolítico influyo muy poco en la germinación del cultivo, en cuanto a cantidad y calidad, sin embargo, cabe resaltar que aunque sus medidas de los brotes estuvieron por encima del promedio, ninguna de ellas fue la mejor; igualmente, como se había dicho con anterioridad, el cultivo 11 fue el que tardo más tiempo en germinar sus brotes, siendo su crecimiento exponencial, y ocurriendo al momento de agregar la solución de nutrientes preparada al sistema de riego, en comparación de los demás brotes que tuvieron en su mayoría tuvieron un crecimiento lineal con el riego de agua, gallinaza y solución de nutrientes, además ya que el cultivo 11 tuvo una germinación más tardía, sus brotes se encontraban maduros y no tenían ningún tallos secos, como ocurrió en otros cultivos, por lo tanto se puede concluir que el uso de material zeolítico influyo en la velocidad de germinación de los cultivo, cuando no tenían ninguna otra fuente de nutrientes excepto agua.

7. CONCLUSIONES

Mediante síntesis hidrotérmica normal de zeolíticas no fue posible sintetizar productos zeolíticos con una relación molar Si/Al de 6,25 o superior, debido a la falta de disponibilidad hidrofóbica.

Se logró la reconstrucción de material zeolítico que previamente se había destruido, obteniendo un producto estructuralmente igual a la fase zeolítica tipo Faujasita, pero con mayor relación molar Si/Al.

Se estableció que el uso de agentes directores y/o semillas pueden influir en las fases resultantes del producto durante la síntesis hidrotérmica, direccionando la caja zeolítica del tipo Faujasita, con una mayor relación molar Si/Al.

Se demostró que medicamentos comerciales de venta libre, pueden ser usados como agentes directores en síntesis hidrotérmica de zeolitas, representando una fuente de bajo costo cuando estos hayan sido vencidos o por diferentes motivos no puedan ser usados.

Mediante el experimento con cultivos de cilantro, se demostró que la adición de materiales zeolíticos en suelos hidropónicos genera una mayor aceleración en la etapa de germinación de cultivos de cilantro (*Coriandrum sativum*).

BIBLIOGRAFIA

ABADZIC, S. Dean y RYAN, Joseph. N. Particle release and permeability reduction in a natural zeolite (clinoptilolite) and sand porous medium. *Environmental Science and Teshnology*. 2001, vol. 35, nro. 22, p. 4501-4508.

ABDI, Gh., KHOSH-KHUI, M., y ESHGHI, S. Effects on natural zeolite on growth and flowering on strawberry. *International Journal of Agricultural Research*. 2006, vol. 1, nro. 4, p. 384-389. ISSN 1816-4897.

ACCUAWATHER, Registro meteorológico para la Ciudad de Bucaramanga [sitio web]. Colombia. [Consulta: 26 de julio del 2016]. Disponible en: <http://www.accuweather.com/es/co/bucaramanga/111417/november-weather/111417?monyr=11/1/2015&view=table>.

ACKLEY, Mark W. y YANG, Ralph T. Adsorption characteristics of high-exchange clinoptilolites. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1991, vol. 30, nro. 12, p. 2523-2530.

BANSIWAL, Amit K., et al. Surfactant-modified zeolite as a slow release fertilizer for phosphorus. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2006, vol. 54, nro. 13, p. 4773-4779.

BRAGA, Atualpa A. C. & MORGON, Nelson H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. *Química Nova*. 2007, vol. 30, nro. 1, p. 178-188.

CASALS C. Cosme. La Zeolita Mineral del Siglo XX. Uso y Aplicaciones. *Ediciones Publicigraf*, 1988. p. 1-24.

CHANDER, Krishan, y JOERGENSEN, Rainer G. Decomposition of ¹⁴C labelled glucose in a Pb-contaminated soil remediated with synthetic zeolite and other amendments. *Soil Biology and Biochemistry*. 2002, vol. 34. p. 643-649.

COKER, Eric N., et al. The synthesis of zeolites under micro-gravity conditions: a review. *Microporous and Mesoporous Materials*. 1998, vol. 23, p. 119-136.

DEPARTAMENTO ADMINISTRATIVO NACIONAL DE ESTADÍSTICA (DANE). Comunicado de prensa "Estudios demográficos del DANE revelan que la población colombiana entre el 2005 y 2010 crecerá a una tasa media anual del 1,18%, lo que significa que al terminar el quinquenio Colombia tendrá una población de 45.508.205". Bogotá: Colombia, 2005.

DE LA TORRE SÁNCHEZ, María Luisa; GRANDE GIL, José Antonio y SAINZ SILVÁN, Alfredo. Aplicación de zeolita en rocas detríticas para la reducción del tránsito de nutrientes hacia zona saturada. Grupo de Recursos y Calidad del Agua. Universidad de Huelva, Huelva, España, 2001.

DeSUTTER, T. M., y PIERZYNSKI, G. M. Evaluation of soils for use as liner materials: A soil chemistry approach. *Journal of Environmental Quality*, 2005, vol. 34. p. 951-962.

DWAIRI, J. M. Evaluation of Jordanian zeolite tuff as a controlled slow-released fertilizer for NH₄. *Environmental Geology*, 1998, vol. 34, nro. 1. p. 1-4.

ERDEM, E., KARAPINAR, N. y DONAT R. The removal of heavy metal cation by natural zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2004, vol. 280. p. 309-314.

ESCOBAR, Joaquín, et al. Determinación de aluminio y magnesio en las tapas abre-fácil de las latas de bebidas gaseosas. Química Aplicada, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de Salta, España, 2011.

FLANIGEN Edith M. Molecular sieves zeolite technology-the first twenty-five years. *Pure & Appl. Chem.*, 1980, vol. 52, p. 2191-2211.

GALARNEAU, A.; FAJULA, F.; DI RENZO, F; y VEDRINE, J. Clinoptilolite-heulandite: application and basic research. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2001, vol. 135, p. 13-27.

GÓMEZ-HORTIGUELA S. Luis. Efecto director de estructura de moléculas fluoradas en la síntesis de aluminofosfatos microporosos cristalinos. Tesis doctoral, Madrid: Universidad Autónoma de Madrid, Facultad de Ciencias, Departamento de Química-Física Aplicada, 2006. 411 p.

GRUENER, John E., MING, Douglas W., HENDERSON, Keith E., y GALINDO, Charles, Jr. Common ion effects in zeoponic substrates: Wheat plant growth experiment. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2003, vol. 61, p. 223-230.

HAGGERTY Grace M.; y BOWMAN Robert S. Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite. *Environmental Science and Technology*. 1994, vol. 28, p. 452-458.

HE, Z. L., CALVERT, D. V., LI, A. K. y ALVA-BANKS, D. J. Clinoptilolite zeolite and cellulose amendments to reduce ammonia volatilization in a calcareous sandy soil. *Plant and soil*. 2002, vol. 247, p. 253-260.

HEDSTRÖM, Annelie. Ion exchange of ammonium zeolites: A literature review. *Journal of Environmental Engineering*. 2001, August, vol. 127, nro. 8, p 673-681.

HUA, Q. X., ZHOU, J. M., WANG, H. Y., DU, C. W., CHEN, X. Q., y LI, J. Y. Effects of modified clinoptilolite on phosphorus mobilisation and potassium or ammonium release in Ferrosols. *Australian Journal of Soil Research*. 2006, vol. 44, p. 285-290.

INGLEZAKIS, Vassilis; LOIZIDOU, Maria M. y GRIGOROPOULOU, Helen. Ion exchange studies on natural and modified zeolites and the concept of exchange site accessibility. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2004, vol. 275. p. 570-576.

JOHN, Clara María et al. La zeolita en la disminución del impacto ambiental del nitrógeno. *Centro de Investigaciones. GEOCUBA, IC*. Marimar, Cuba, 2003.

KAVOOSI, M. Effects of zeolite application on rice yield, nitrogen recovery and nitrogen use efficiency. *Communication in Soil Science and Plant Analysis*. 2007, vol. 38, p. 69-76.

KESRAOUI-OUKI, Sabeha y KAVANNAGH, Mark. Performance of natural zeolites for the treatment mixed metal-contaminated effluents. *Waste Management & Research*. 1997, vol. 15, p. 383-394.

KHAN, Hamayoon, KHAN, Amir Z., KHAN, Rozina, MATSUR, Naoto, y HENMI, Teruo. Zeolite application affects vegetative phenology of determinate and indeterminate soybean grown on Allophanic soil. *International Journal of Agricultural Research*. 2008. vol. 3, nro. 2, p. 148-154. ISSN 1816-4897.

KITHOME, M., PAUL J. W., LAUVKULICH L. M., y BOMKE A. A. Kinetics of ammonium adsorption and desorption by the natural zeolite clinoptilolite. *Soil Sciences Society of American Journal*. 1998, vol. 62, p. 622-629.

KUMAR, P., JADHAV, P. D., RAYALU, S. S., y DEVOTTA, S. Surface-modified zeolite- A for sequestration of arsenic and chromium anions. *Current science*. 2007, vol. 92, nro. 4, p. 512-517.

LEGGO, P. J. An investigation of plant growth in an organo-zeolitic substrate and its ecological significance. *Plant Soil*. 2000, vol. 219, p. 135-146.

LOEWENSTEIN, Walter, LOEWENSTEIN, Max y Cia. The distribution of aluminium in the tetrahedra of silicates and aluminates. *American Mineralogist*, 1954. p. 92-96

LOPEZ R., Marcela, et al. Propiedades fisicoquímicas de la clinoptilolita tratada con fertilizantes a usar como aditivos en el cultivo de *Pleurotus ostreatus*, *Terra Latinoamericana*. Sociedad Mexicana de la Ciencia del Suelo. 2010, vol. 28, nro. 3, p. 247-254.

MARTÍNEZ BLANES, Jose María. Obtención de Zeolitas Utilizando Líquidos Iónicos como Agentes Directores de Estructura. Tesis Doctoral, Sevilla: Universidad de Sevilla, España, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), 2015. 318 p.

McGILLOWAY, R., WEAVER, R., MING, D., y GRUENER, J. E. Nitrification in a zeoponic substrate. *Plant and Soil*. 2003, vol. 256, p. 371-378.

MILLÁN, Guillermo, et al. Use of clinoptilolite as a carrier for nitrogen fertilizers in soils of the Pampean regions of Argentina. *Ciencia e Investigación Agraria*. 2008, vol.35, p. 245-254.

MÜHLBACHOVÁ, G., y ŠIMON, T. Effects of zeolite amendment on microbial biomass and respiratory activity in heavy metal contaminated soils. *Plant Soil and Environment*. 2003, vol. 49, nro. 12, p. 536-541.

MUMPTON, Frederick A. Using Zeolites in Agriculture. En: Innovative Biological Technologies for Lesser Developed Countries - Workshop Proceedings, Washington, DC: Congreso de EEUU, Oficina de Evaluación Tecnológica, 1985, p. 127-160.

NESTERENKO, Valery P. Use of ion-exchange composites based on natural zeolites for cleaning of water solutions with purpose to create environmentally safe technologies. In: *Proceedings of the European Congress of Chemical Engineering (ECCE-6)*. Copenhagen, 2007, Septiembre, p. 16-20.

OLGUÍN GUTIÉRREZ, María Teresa. Zeolitas, Características y Propiedades. Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Departamento de Química, Colombia, 2010.

PETROVIC, A. M. The potential of natural zeolite as a soil amendment. *Golf Course Management*. 1990, vol. 58, nro. 11, p. 92-94.

POLONIO, B. Joaquín. Métodos de Difracción de Rayos X; Principios y Aplicaciones. 1 ed. Madrid, España. Ediciones Pirámide S.A., 1981. ISBN 978-84-368-0180-4

PONIZOVSKY, Alexander A. y TSADILAS Christos, D. Lead (II) retention by Alfisol and clinoptilolite: Cation balance and pH effect. *Geoderma*, 2003, nro. 115. p. 303-312.

RAHMANI, A. R., y MAHVI, A. R. Use of ion exchange for removal of ammonium: A biological regeneration of zeolite. *Global NEST Journal*. 2006, vol. 8, nro. 2, p. 146-150.

RAMESH, Kulasekaran, BISWAS, Ashis K., SOMASUNDARAM, Jayaraman, y SUBBA RAO, A. Nanoporous zeolites in farming: Current status and issues ahead. *Current Science*. 2010, vol. 99, nro. 6, p. 760-765.

RAMESH, Kulasekaran y DAMODAR R. Dendi. ZEOLITES AND THEIR POTENTIAL USES IN AGRICULTURE. *Advace in Agronomy*, 2011, vol. 113, Cap. 4, p. 219-241.

RAMÍREZ, Julián, et al. Documento de Discusión Nacional acerca de Asuntos Claves en el Análisis del Sector Agricultura (Mitigación). Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo (UNDP), Centro Internacional de Agricultura Tropical, CIAT. Cali, Colombia, 2009.

REHÁKOVÁ, M, CUVANOVÁ, S., DZIVÁK, M., RIMÁR, J., y GAVAL'OVÁ, Z. Agricultural and agrochemical uses of natural zeolite of the clinoptilolite type. *Current Opinion in Soil State and Materials Science*. 2004, vol. 8, p. 397-404.

ROQUE-MALHERBE, Rolando. FISICA QUIMICA DE LAS ZEOLITAS. 1 ed. La Habana, Cuba. CENIC - Ministerio de Educación Superior, 1998. p. 12-17.

SKOOG, Douglas A; NIEMAN Timothy A. y HOLLER, F. James. Principios de Análisis Instrumental, 5 ed. México D.F.: McGraw-Hill, 1998. p. 138-144, 291-298. ISBN 84-481-2775-7.

TASHAUOEI, H. R., MOVAHEDIAN ATTAR, H., AMIN, M. M., KAMALI, M., NIKAEEN, M., y DASTJERDI, V. M. Removal of cadmium and humic acid from aqueous solutions using surface modified nanozeolite A. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2010, vol. 7, nro. 3, p. 497-508.

TSADILAS, C. D.. Effect of soil pH on the distribution of heavy metals among soil fractions. 2000, En I. ISKANDAR (Ed.), *Environment restoration of metals contaminated soils*. cap. 6, p. 107-119.

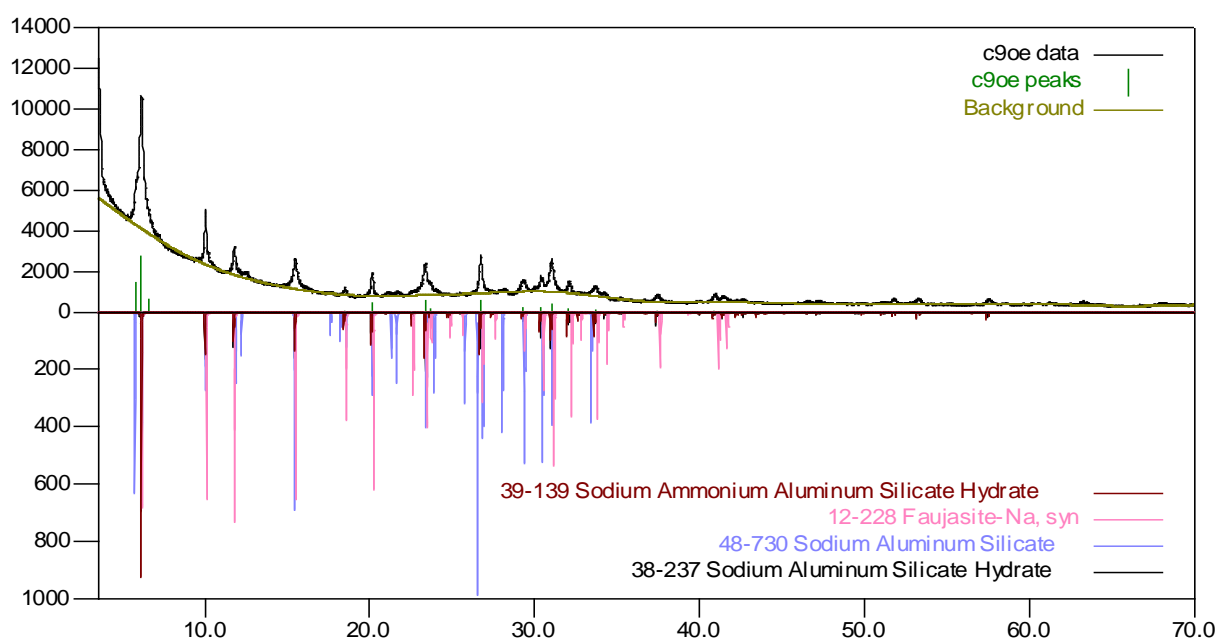
TERKIM S.A.S. Empresa experta del sector agrícola. [Sitio Web]. Bogotá D.C., Colombia. [Consulta: 21 de julio del 2016. Disponible en: <http://www.terkim.com.co>.

TÜRK, Mevlüt, BAYRAM, Gamze, BUDAKLI, Emine, y CELIK, Necmettin. A study on effects of different mixtures of zeolite with soil rates on some yield parameters of Alfalfa (Medicago sativa). *Journal of Agronomy*. 2006, vol. 5, nro.1, p. 118-121. ISSN 1812-5417.

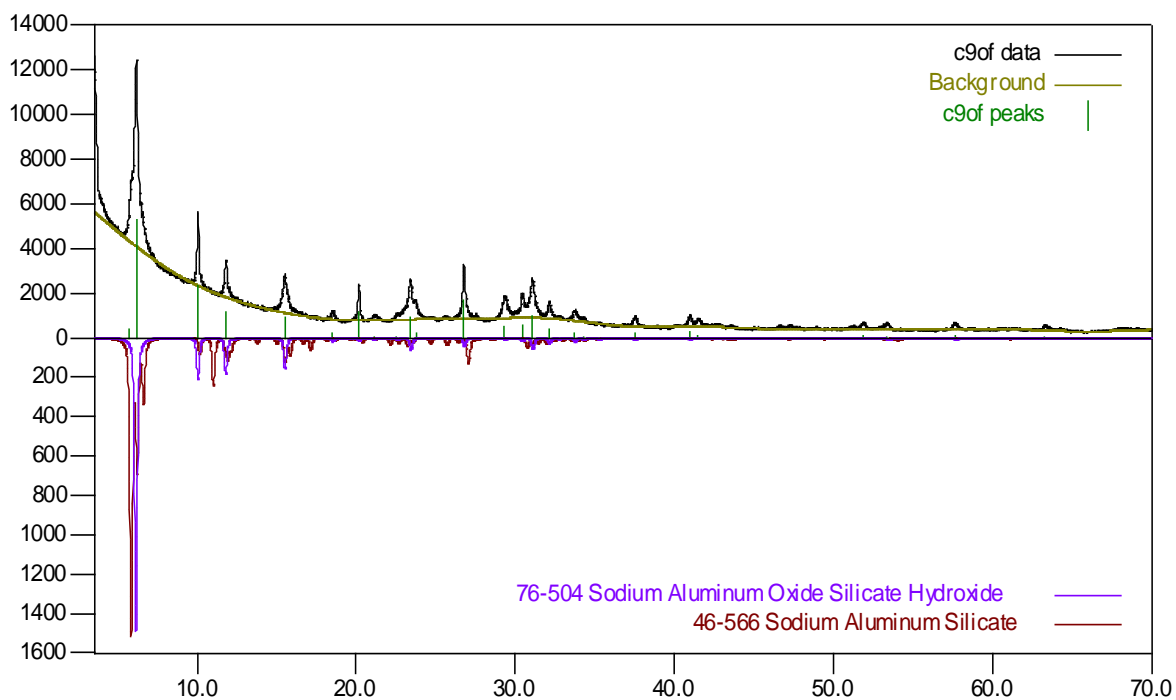
ANEXOS

Anexo A. Análisis cualitativo de los perfiles de difracción obtenidos en la síntesis hidrotérmica de zeolitas, variando la relación molar Si/Al, y demás factores.

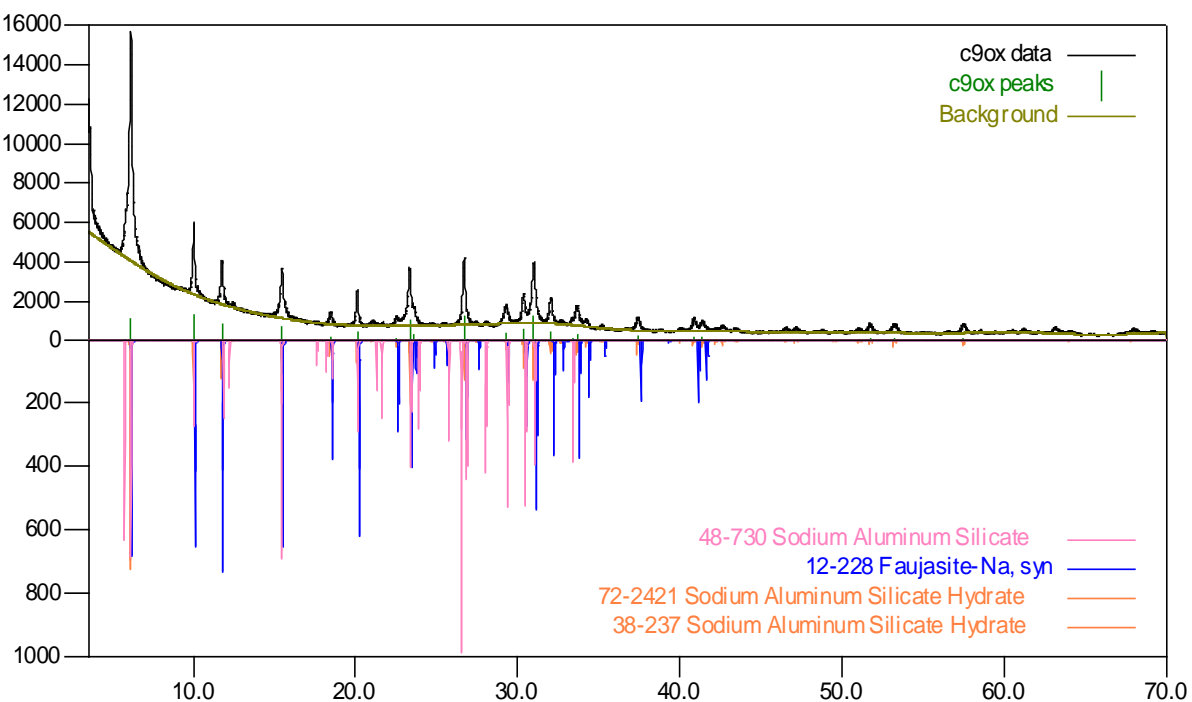
SIN1



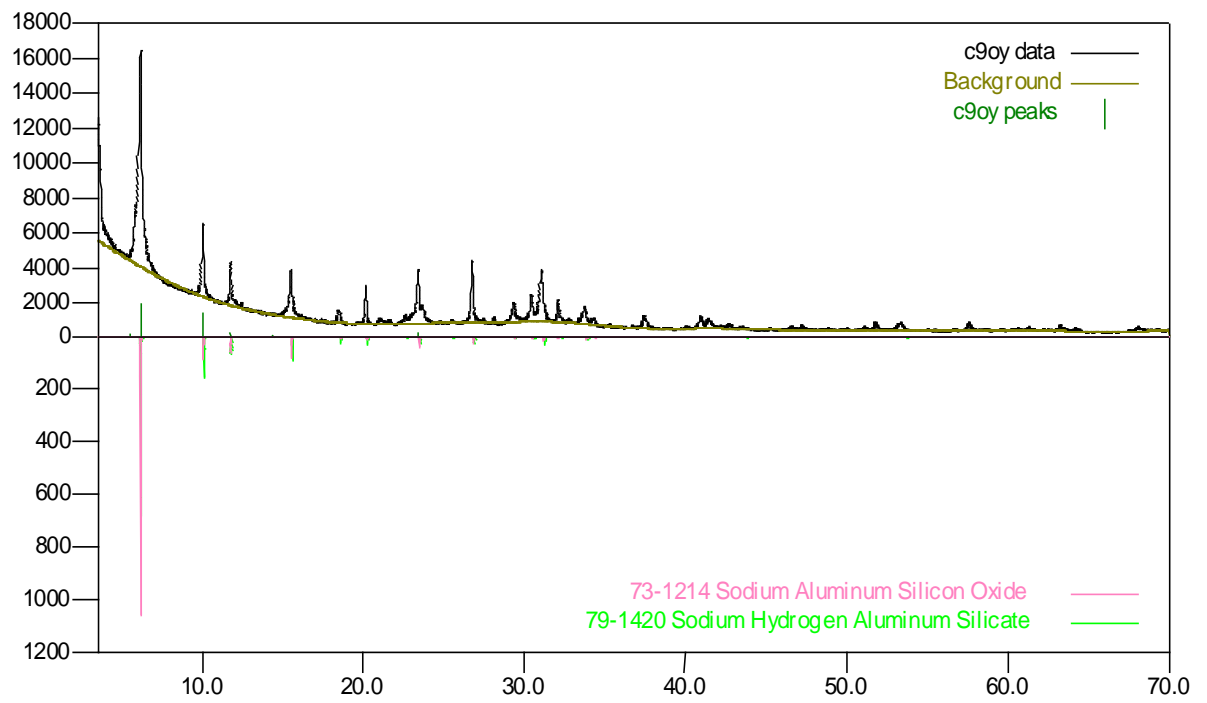
SIN2



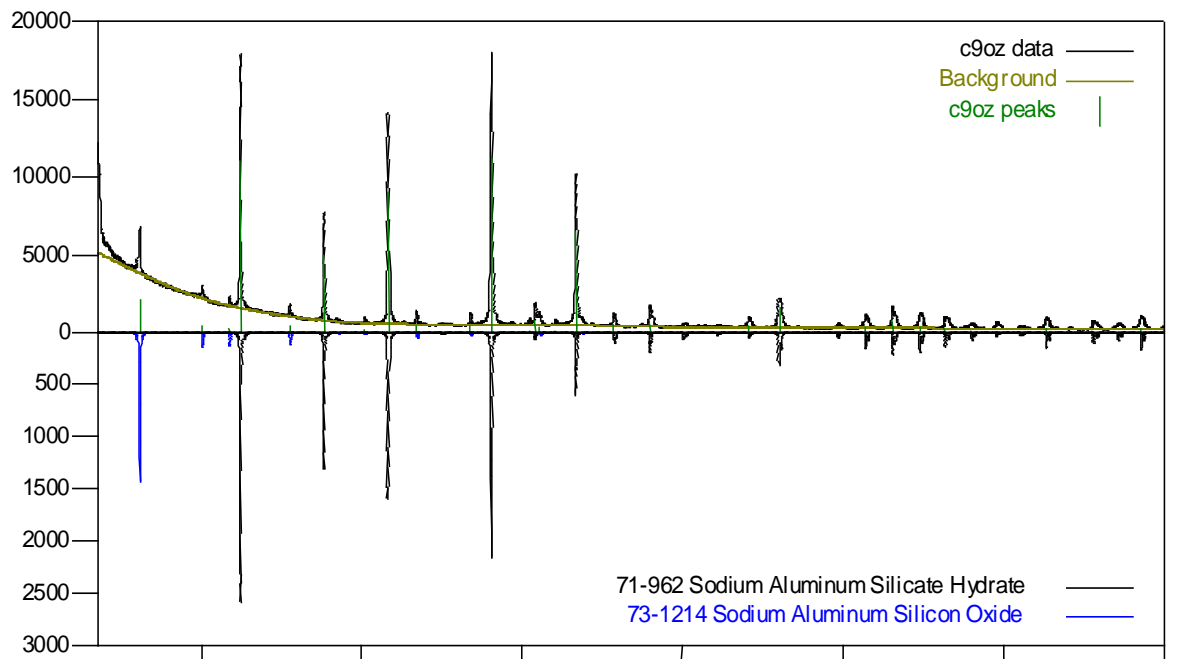
SIN4



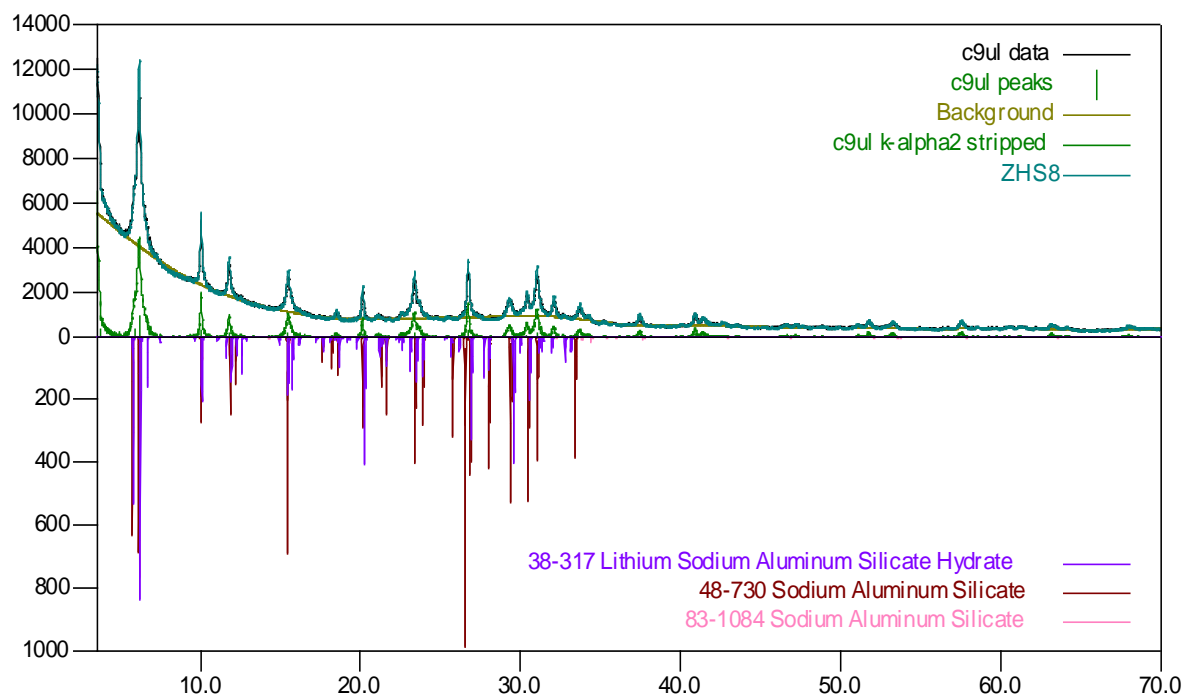
SIN5



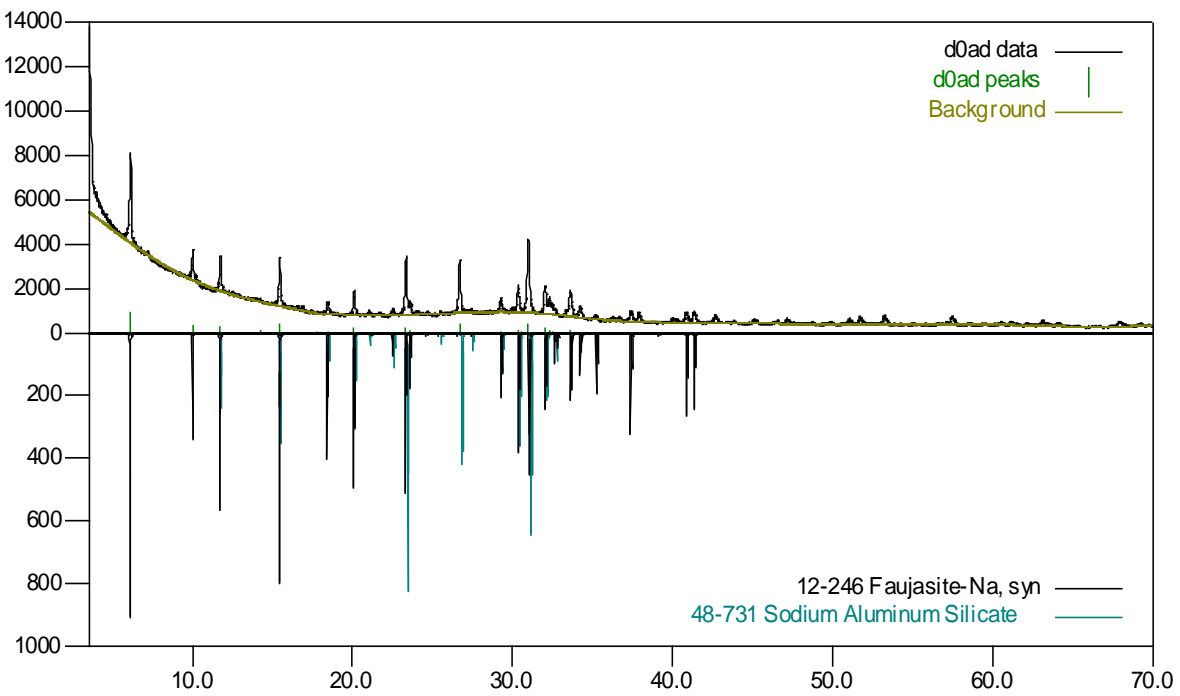
SIN6



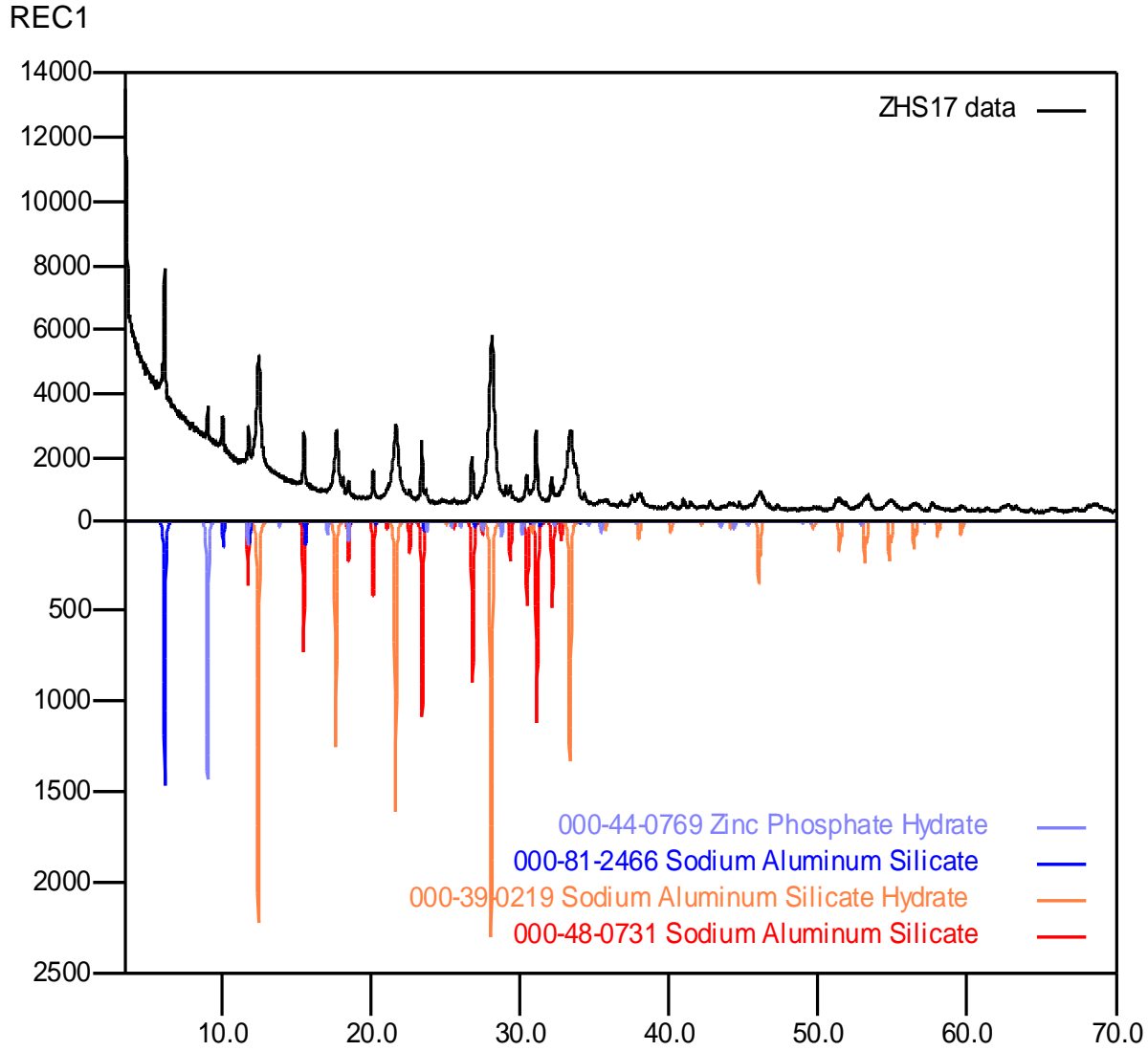
SIN7



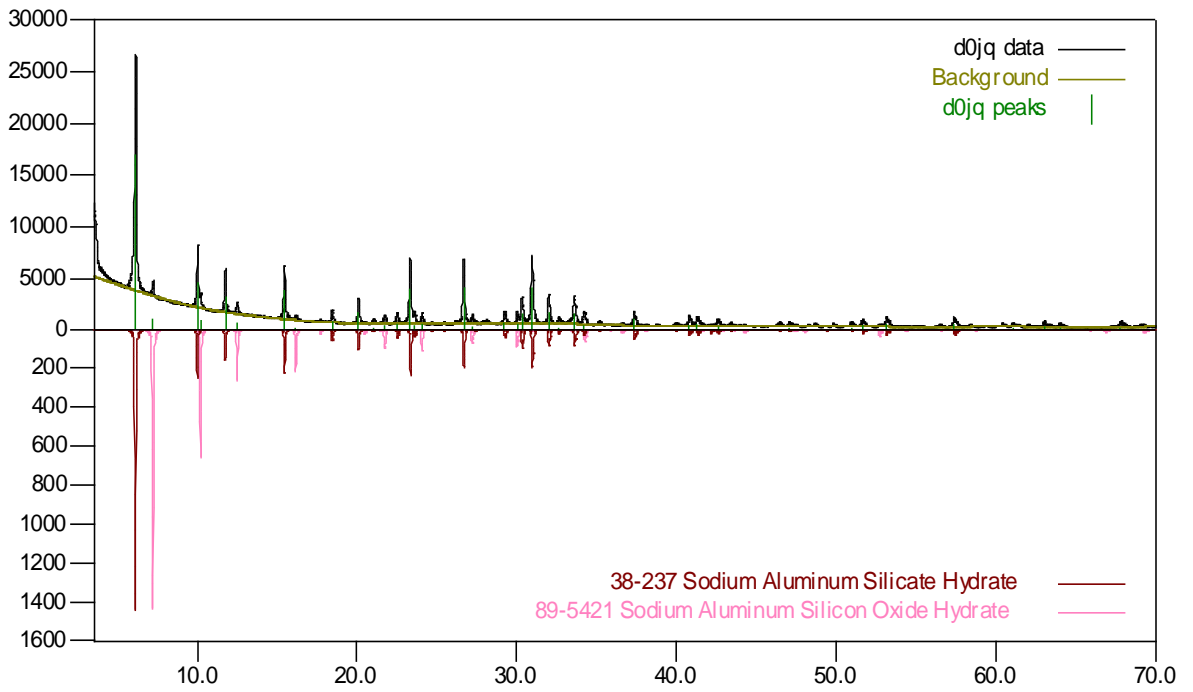
SIN8



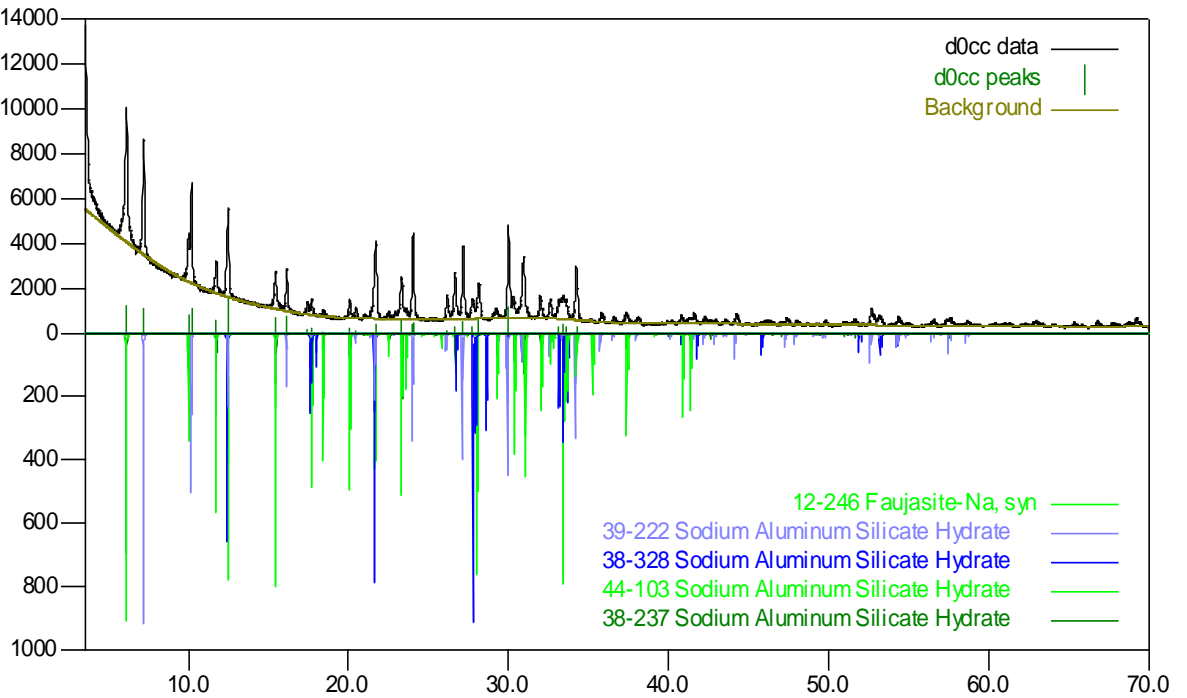
Anexo B. Análisis cualitativo de los perfiles de difracción obtenidos en la reconstrucción de la caja zeolítica.



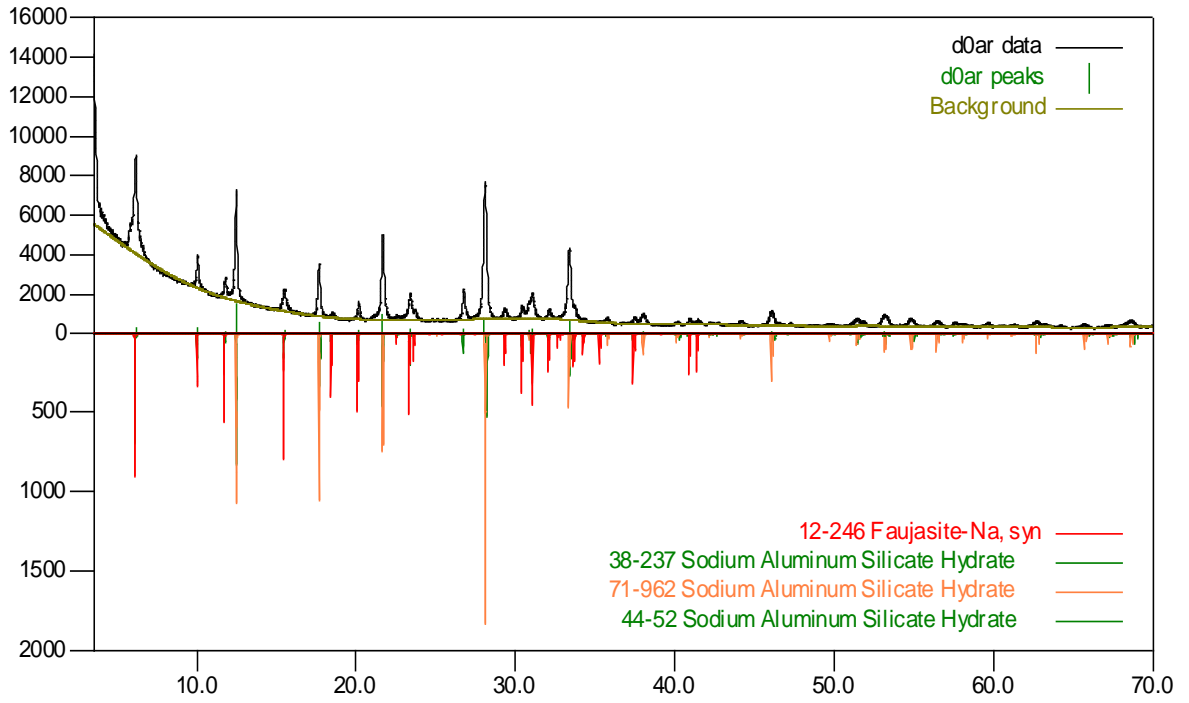
REC2



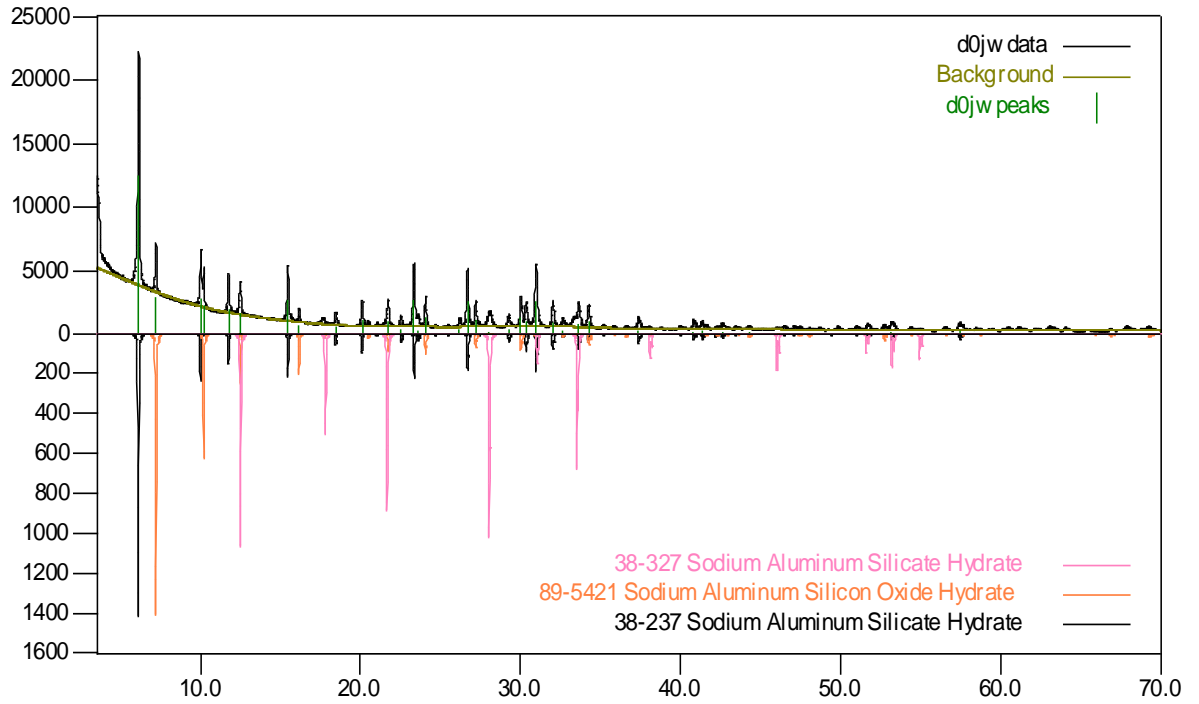
REC3



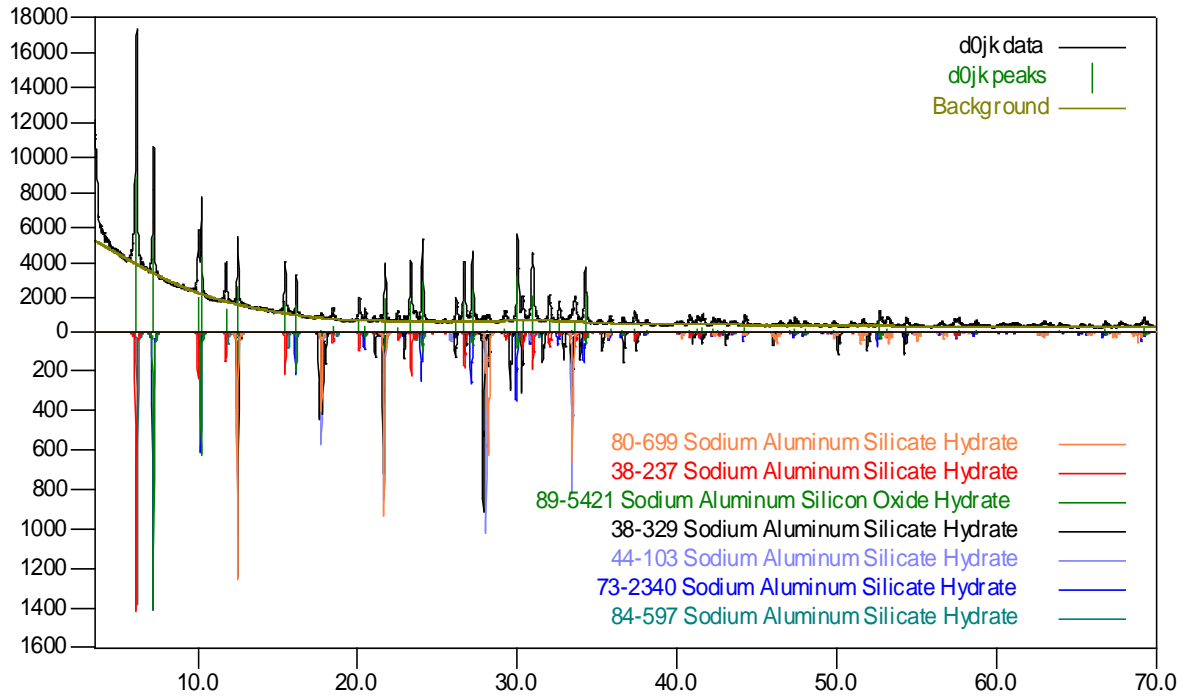
REC4



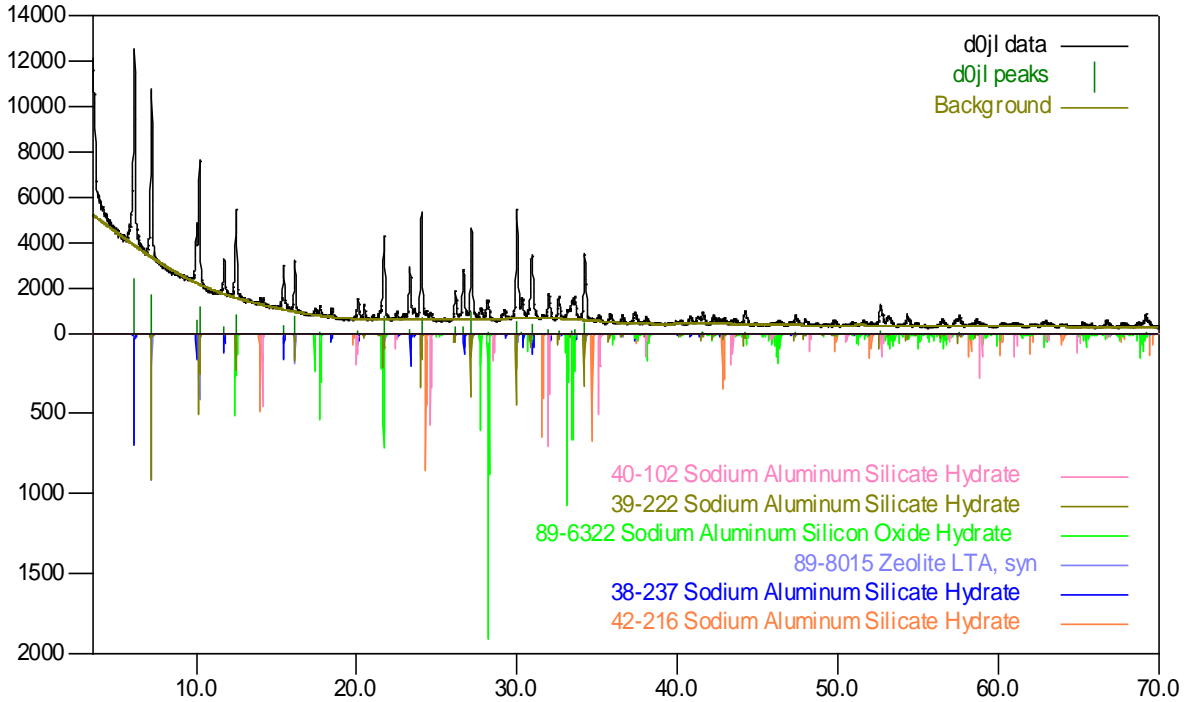
REC6



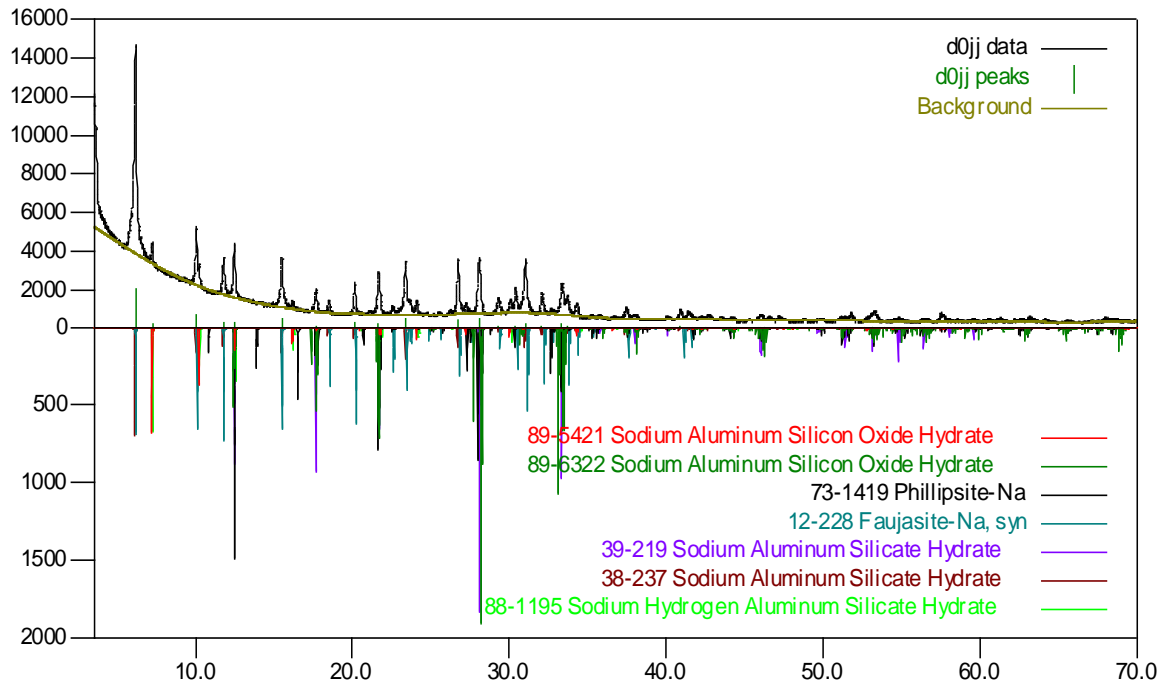
REC7



REC8

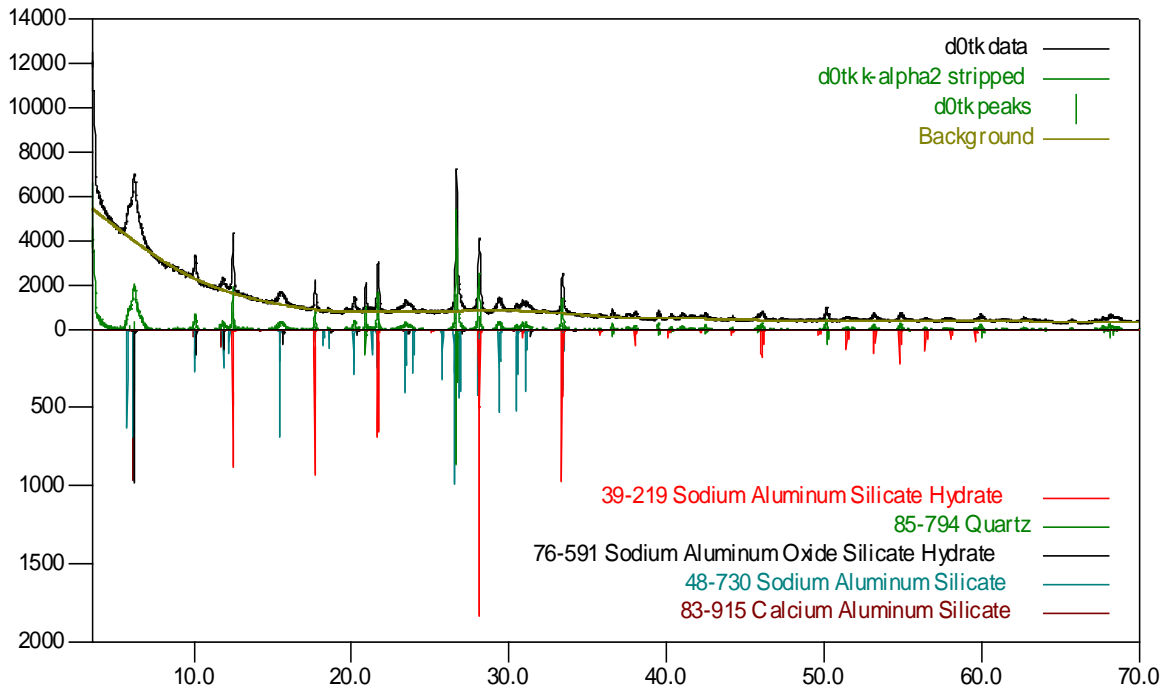


REC9

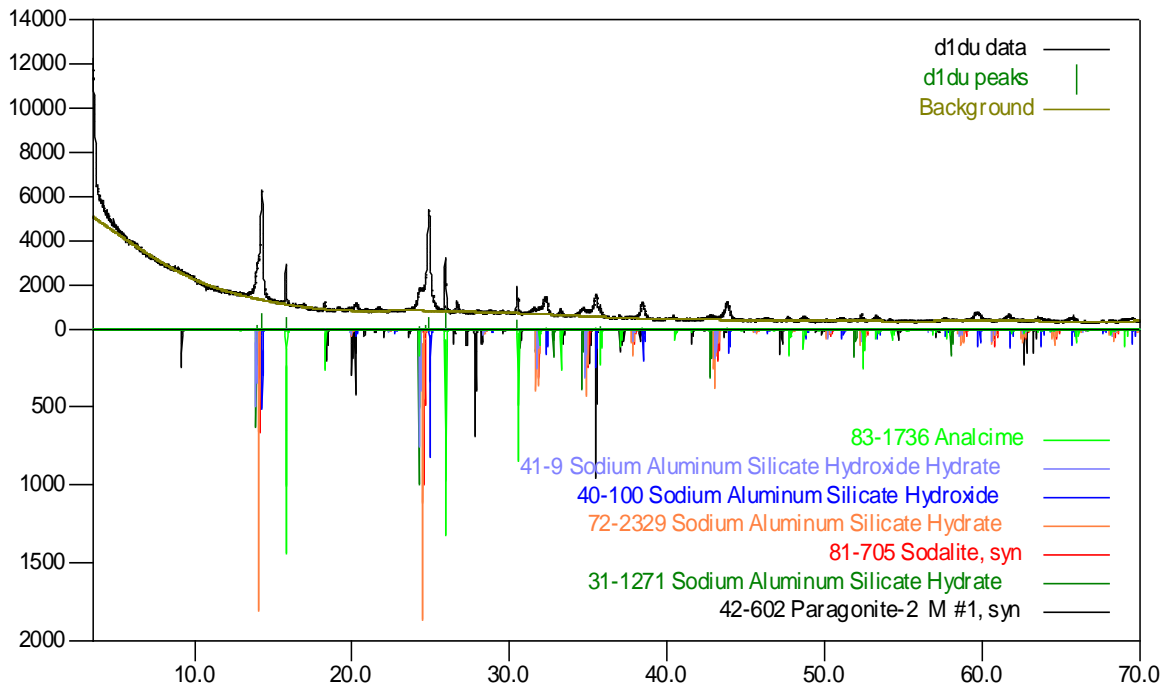


Anexo C. Análisis cualitativo de los perfiles de difracción obtenidos de las muestras de control para el uso de agentes directores sin y con semilla.

CON1

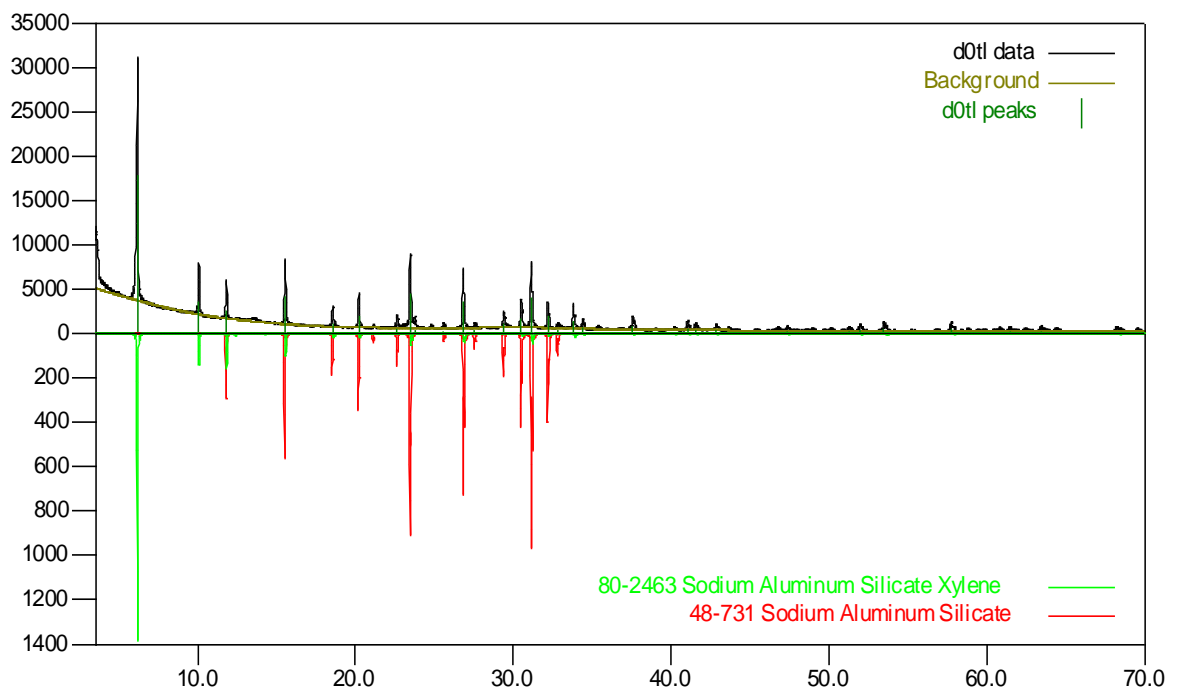


CON2

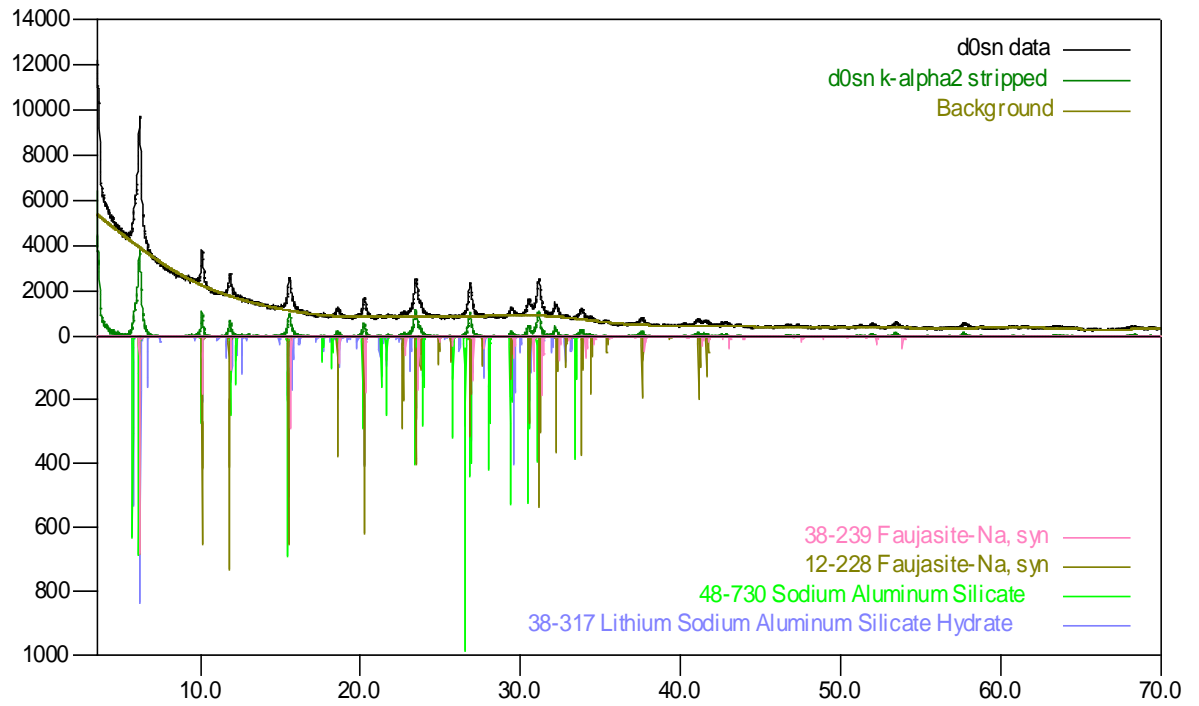


Anexo D. Análisis cualitativo de los perfiles de difracción obtenidos usando agentes directores con y sin semilla.

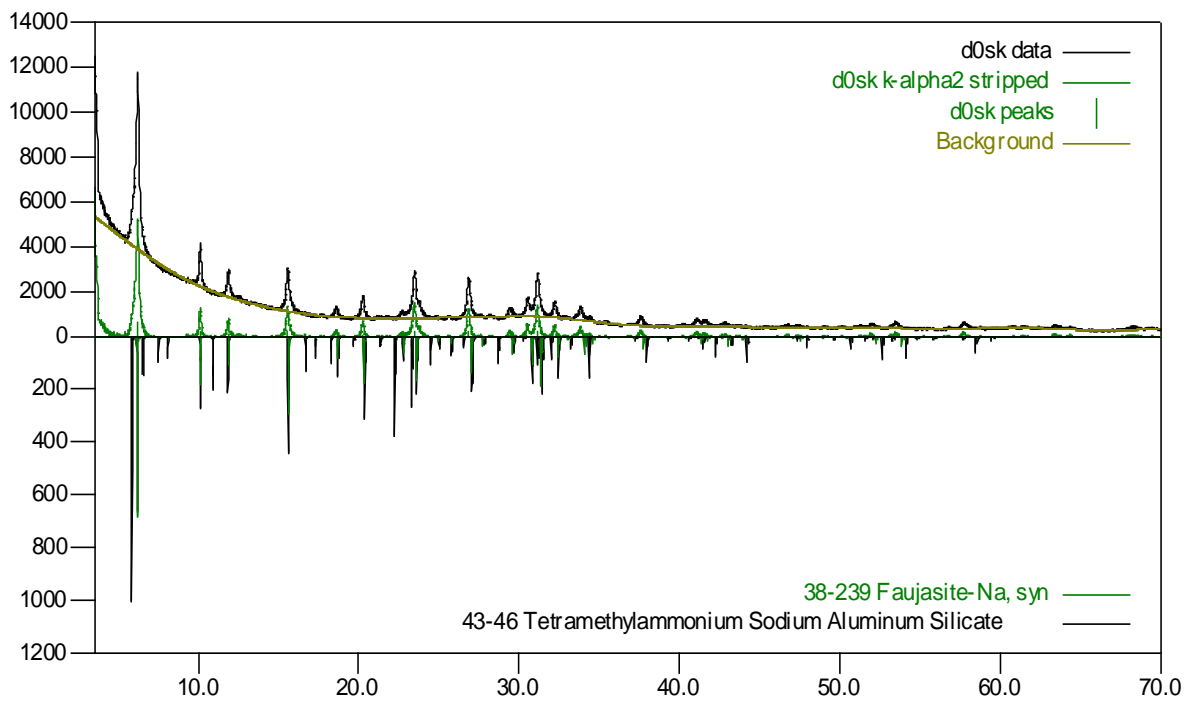
DIR1



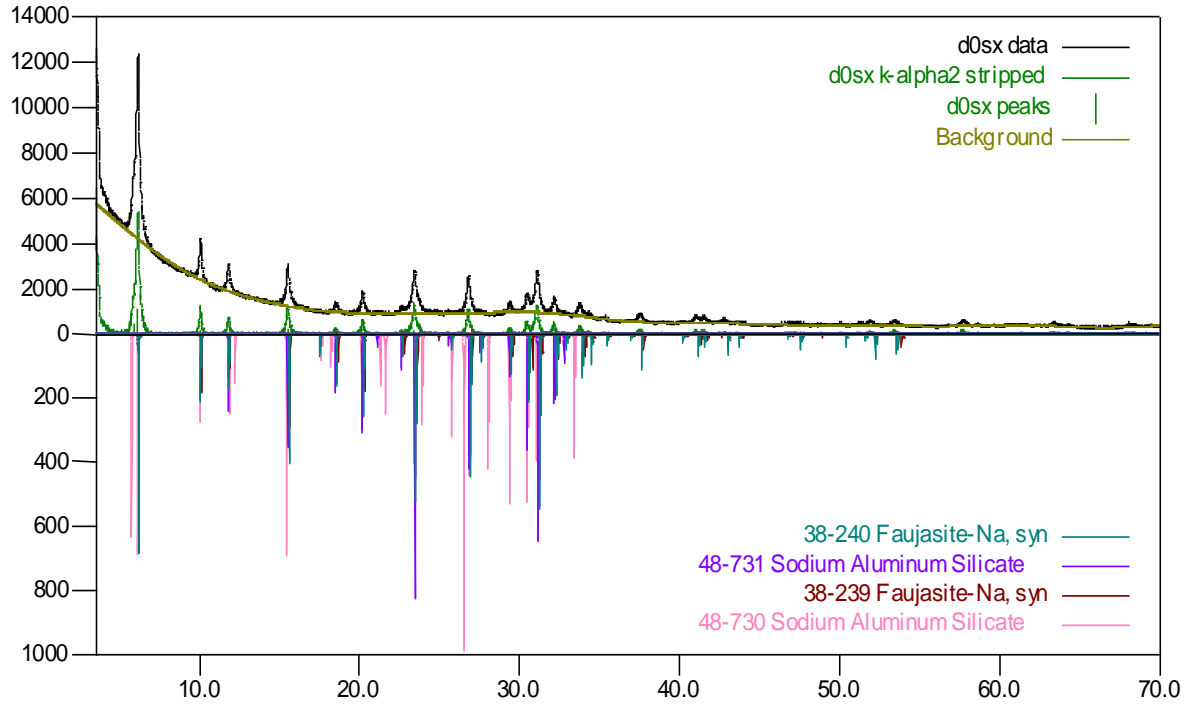
DIR2



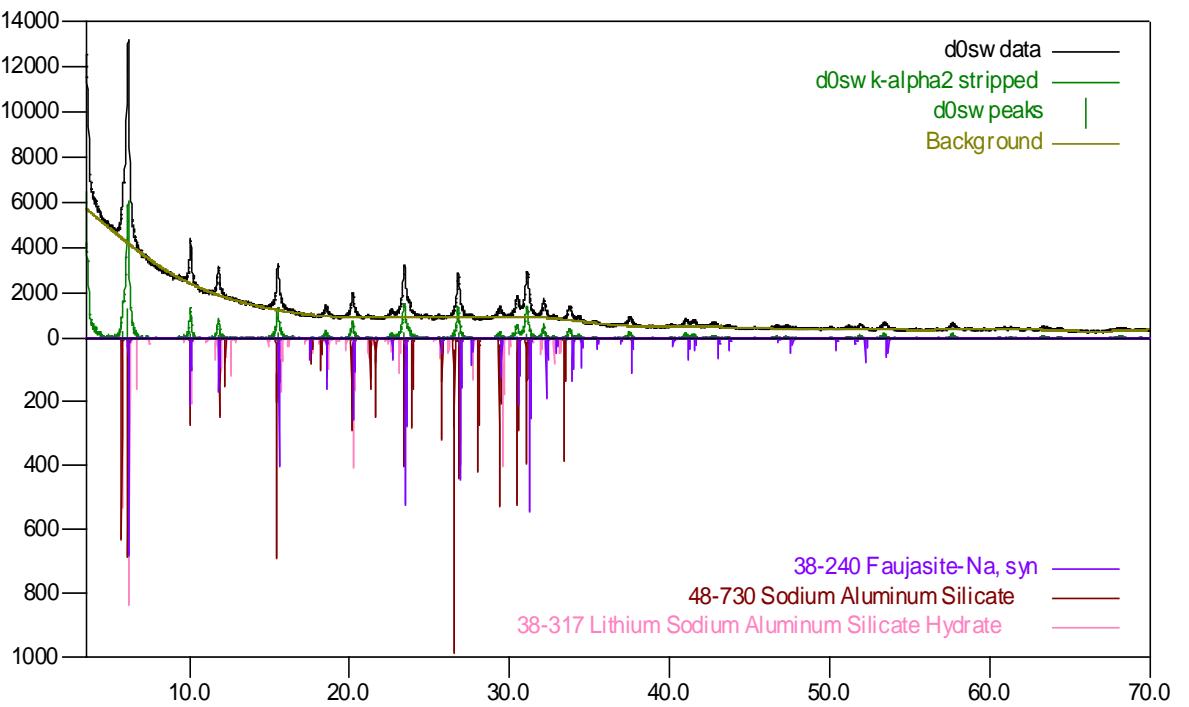
DIR3



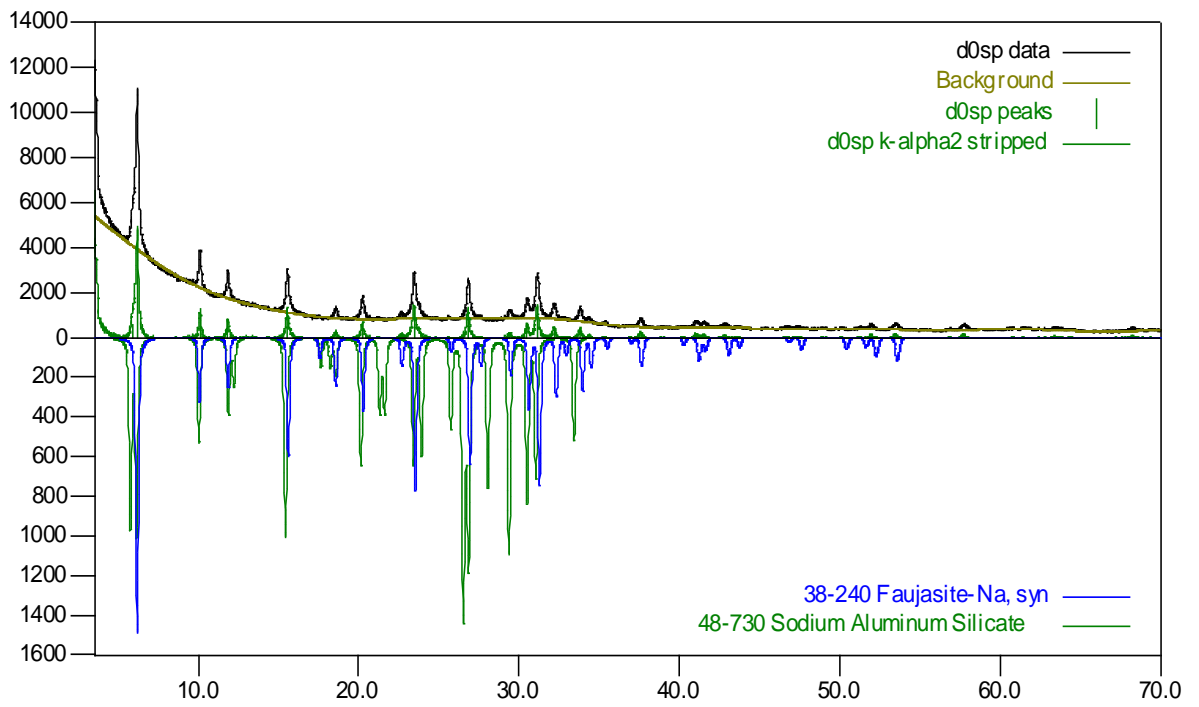
DIR4



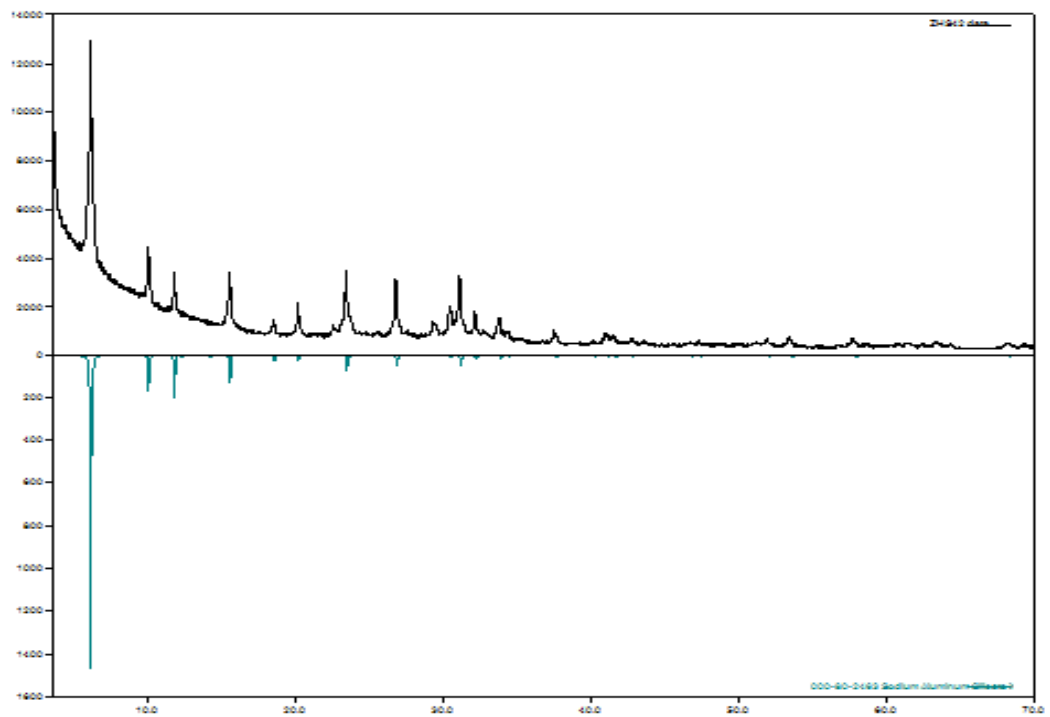
DIR5



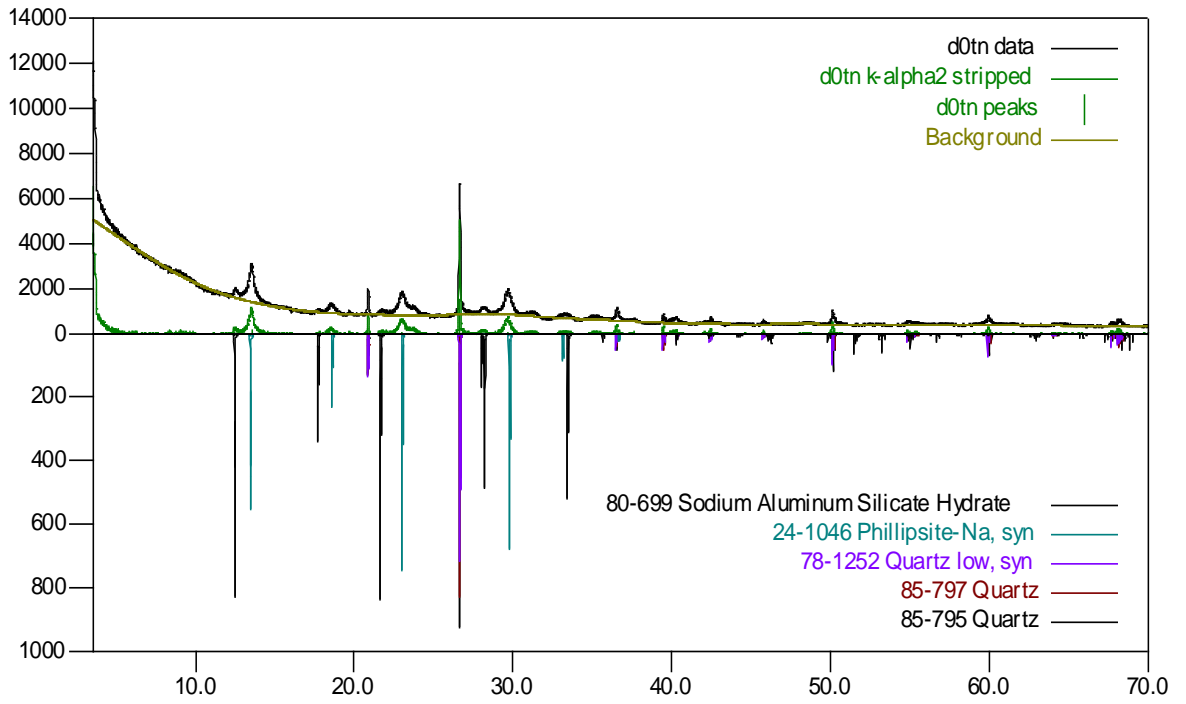
DIR6



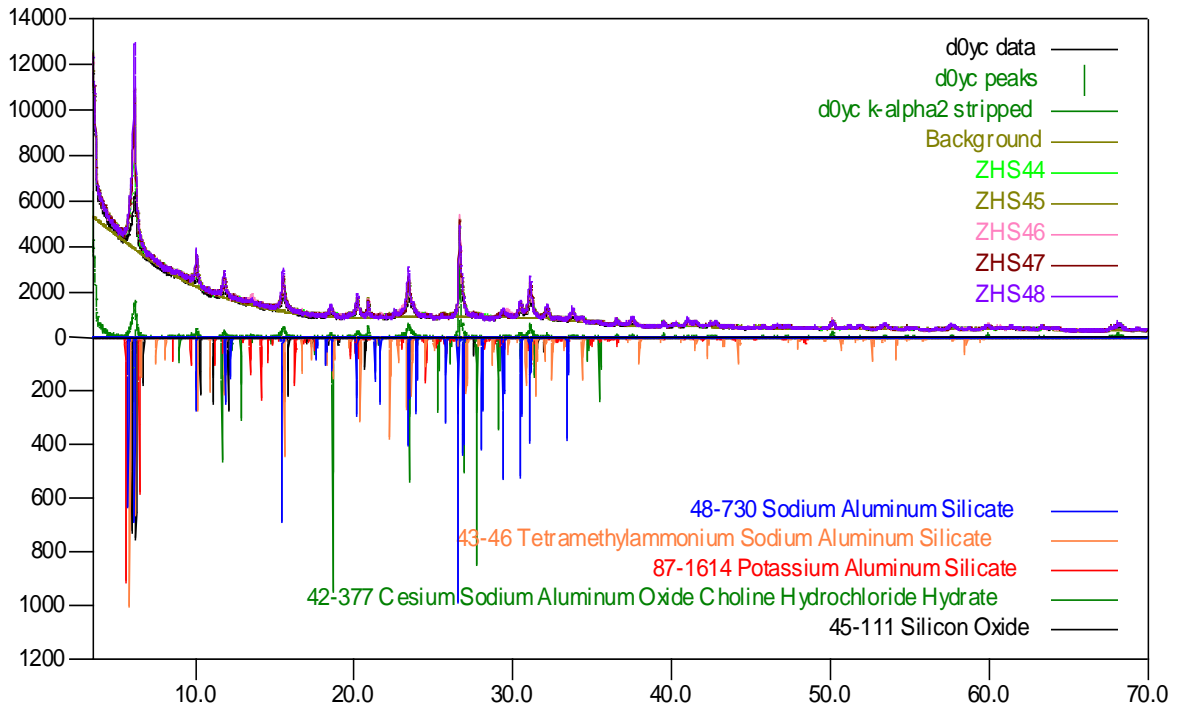
DIR7



DIR8



DIR9, DIR10, DIR11, DIR12, DIR13, DIR14



Anexo E. Análisis cualitativo del perfil de difracción de la clinoptilolita.

Clinop.

