

**SÍNTESIS DE ZEOLITAS LTA A PARTIR DE PRECURSORES DERIVADOS DE
DIATOMITAS Y ALUMINIO POST-CONSUMO CON INCORPORACIÓN DE
NÍQUEL Y COBALTO**



SARA LUCÍA SÁNCHEZ MANTILLA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA ESTRUCTURAL (GIQUE)
LABORATORIO DE RAYOS X
BUCARAMANGA 2013**

**SÍNTESIS DE ZEOLITAS LTA A PARTIR DE PRECURSORES DERIVADOS DE
DIATOMITAS Y ALUMINIO POST-CONSUMO CON INCORPORACIÓN DE
NÍQUEL Y COBALTO**

SARA LUCÍA SÁNCHEZ MANTILLA

Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de:

Química

Director

JOSÉ ANTONIO HENAO MARTÍNEZ, Msc, Ph.D.

Codirector

JOSE HERNANDO QUINTANA MENDOZA, Qco.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA ESTRUCTURAL (GIQUE)

LABORATORIO DE RAYOS X

BUCARAMANGA 2013

AGRADECIMIENTOS

A Dios por haberme permitido culminar exitosamente mi carrera, al profesor José Antonio Henao, Jose Quintana, a mi mama, mi hermana, familia, los compañeros del grupo de investigación y compañeros de los laboratorios 210 y 211 del Camilo Torres por su apoyo en todo este proceso.

TABLA DE CONTENIDO

| | |
|---|----|
| INTRODUCCIÓN | 15 |
| 1. MARCO TEÓRICO..... | 17 |
| 1.1 DIATOMITA..... | 17 |
| 1.2 ALUMINIO POST-CONSUMO | 19 |
| 1.3 ZEOLITAS | 19 |
| 1.4 SÍNTESIS HIDROTÉRMICA | 24 |
| 1.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE MUESTRAS POLICRISTALINAS (DRXP)... | 25 |
| 1.6 FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX)..... | 25 |
| 1.7 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) | 26 |
| 1.8 ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (AA): | 27 |
| 2. MARCO DE ANTECEDENTES | 28 |
| 3. HIPÓTESIS: | 30 |
| 4. OBJETIVOS | 31 |
| 4.1 OBJETIVO GENERAL | 31 |
| 4.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS | 31 |
| 5. METODOLOGÍA..... | 32 |
| 5.1 CARACTERIZACIÓN DE DIATOMITA..... | 33 |
| 5.1.1 Análisis elemental | 33 |
| 5.1.2 Caracterización Mineralógica | 33 |
| 5.1.3 Microscopía electrónica de barrido..... | 33 |
| 5.2 TRATAMIENTOS DE LA MATERIA PRIMA..... | 33 |
| 5.2.1 Calcinación..... | 33 |
| 5.2.2 Lixiviación..... | 34 |
| 5.2.3. Solubilización de Silicio | 35 |

| | |
|--|----|
| 5.3 ALUMINIO POST-CONSUMO | 35 |
| 5.3.1 Tratamiento inicial a la materia prima..... | 35 |
| 5.3.2 Solubilización de aluminio | 36 |
| 5.4 SÍNTESIS DE LA ZEOLITA..... | 36 |
| 5.4.1. Síntesis de la zeolita LTA a partir de la diatomita sin tratar..... | 36 |
| 5.4.2. Síntesis de la zeolita LTA a partir de la Diatomita tratada..... | 36 |
| 5.5 DESALUMINACIÓN DE LA ZEOLITA..... | 37 |
| 5.6 TRATAMIENTO PREVIO A LA SÍNTESIS | 37 |
| 5.8 TRATAMIENTO HIDROTÉRMICO..... | 38 |
| 5.9 TRATAMIENTO TÉRMICO | 38 |
| 5.9.1. Calcinación de las LTA-Ni y LTA Co | 38 |
| 5.9.2 Intercambio y tratamiento alcalino de una LTA-Ni..... | 39 |
| 6. RESULTADOS Y DISCUSION..... | 40 |
| 6.1 CARACTERIZACIÓN DE LA DIATOMITA | 40 |
| 6.1.1 Análisis elemental | 40 |
| 6.1.2 Caracterización mineralógica | 41 |
| 6.1.3 Microscopia electrónica de barrido..... | 42 |
| 6.2 TRATAMIENTOS DE LA MATERIA PRIMA..... | 43 |
| 6.2.1 Calcinación..... | 43 |
| 6.2.2 Lixiviación..... | 43 |
| 6.2.3 Solubilización de Silicio | 50 |
| 6.3 ALUMINIO POST-CONSUMO | 52 |
| 6.3.1 Tratamiento inicial a la materia prima..... | 52 |
| 6.3.2 Solubilización de Aluminio..... | 52 |
| 6.4 SÍNTESIS DE LA ZEOLITA..... | 53 |

| | |
|--|----|
| 6.4.1 Ensayos preliminares | 53 |
| 6.5 DESALUMINACIÓN DE LA ZEOLITA..... | 59 |
| 6.6 TRATAMIENTO PREVIO A LA SÍNTESIS DE LAS ZEOLITAS LTA CON NÍQUEL Y COBLATO | 65 |
| 6.7 INCLUSIÓN DE LOS METALES | 66 |
| 6.8 RECONSTRUCCIÓN ALCALINA HIDROTÉRMICA | 67 |
| 6.8 TRATAMIENTO TÉRMICO | 70 |
| 7. CONCLUSIONES..... | 76 |
| 8. RECOMENDACIONES | 77 |
| 9. PUBLICACIONES | 77 |
| BIBLIOGRAFÍA | 79 |
| ANEXOS | 84 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Unidades de construcción secundarias | 21 |
| Figura 2. Esquema de construcción de las estructuras basadas en tetraedros TO_4 | 21 |
| Figura 3. Diagrama esquemático de la síntesis..... | 24 |
| Figura 4. Esquema de la metodología utilizada para la síntesis de las zeolitas LTA con níquel y cobalto | 32 |
| Figura 5. Perfil de DRXP de la Diatomita | 42 |
| Figura 6. Microscopia electrónica de barrido de la diatomita..... | 43 |
| Figura 7. Curva de calibración para el hierro obtenida por Absorción Atómica | 44 |
| Figura 8. Curva de calibración para el aluminio..... | 46 |
| Figura 9. Perfil de DRXP de la Diatomita después de la lixiviación | 49 |
| Figura 10. Curva de calibración de cuantificación de Silicio | 51 |
| Figura 11. Sólido resultante después de llevar el silicato de sodio a sequedad ... | 52 |
| Figura 12. Cuantificación de Aluminio después de la solubilización de la anillas de latas de bebidas | 53 |
| Figura 13. Perfil de DRXP de la muestra SL 1 | 54 |
| Figura 14. Perfil de DRXP de la muestra SL 2 | 55 |
| Figura 15. Comparación de los perfiles de DRXP con variación en los tiempos de envejecimiento | 57 |
| Figura 16. Perfil de DRXP de zeolita sintetizada a partir de silicato extraído de la Diatomita y aluminio post consumo (SL 4) | 59 |
| Figura 17. Curva de calibración del aluminio para la desaluminación | 60 |
| Figura 18. Perfil de la zeolita desaluminada con ácido clorhídrico 0,1N..... | 61 |
| Figura 19. Perfil de la zeolita desaluminada con ácido clorhídrico 1N..... | 62 |
| Figura 20. Perfil de la zeolita desaluminada con ácido clorhídrico 3N..... | 63 |
| Figura 21. Perfil de la zeolita desaluminada con ácido clorhídrico 5N..... | 64 |
| Figura 22. Perfil del material con tratamiento de cloruro de amonio 0,2M..... | 65 |
| Figura 23. Comparación de los perfiles de DRXP con y sin tratamiento térmico previo. | 66 |

| | |
|--|----|
| Figura 24. Perfil cualitativo del sólido SL 16..... | 67 |
| Figura 25. Perfil de DRXP del sólido SL 18..... | 67 |
| Figura 26. Perfil DRXP del sólido SL 19..... | 69 |
| Figura 27. Perfil DRXP del sólido SL 20..... | 70 |
| Figura 28. Perfil de material con Cobalto con un descenso de temperatura de 100°C/h..... | 71 |
| Figura 29. Perfil del material con Níquel con un descenso de temperatura de 100°C/h..... | 72 |
| Figura 30. Comparación de los materiales con diferente metal realizando un descenso de la temperatura de 10° C/h..... | 73 |
| Figura 31. Perfil que muestra el análisis cualitativo del sólido SL 24..... | 74 |
| Figura 32. Perfil de DRXP del material SL 25..... | 75 |

LISTA DE TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla 1. Composición química de la diatomita..... | 18 |
| Tabla 2. Digestiones realizadas a la Diatomita | 34 |
| Tabla 3. FRX de la Diatomita Natural | 40 |
| Tabla 4. Valores de concentración de Hierro registrados para las 15 muestras con su porcentaje de extracción de Hierro..... | 44 |
| Tabla 5. Valores de concentración en ppm de Aluminio registrados para las 15 muestras con sus respectivos porcentajes de extracción | 47 |
| Tabla 6. FRX de la diatomita donde se compara el antes y después de la calcinación..... | 50 |
| Tabla 7. Codificación de las fases encontradas en los perfiles de DRXP de las zeolitas con diferentes tiempos de envejecimientos | 58 |
| Tabla 8. Porcentaje de aluminio extraído de la zeolita | 60 |

LISTA DE ANEXOS

| | |
|---|----|
| Anexo A Ficha Técnica del Silicato de Sodio comercial | 85 |
| Anexo B Certificado de participación en el VIII Congreso Internacional de Química, Ingeniería Química y Bioquímica. | 87 |
| Anexo C Certificado de participación en XIII LATIN AMERICAN SEMINAR OF ANALYSIS BY X-RAY TECHNIQUES (SARX 2012)..... | 88 |

RESUMEN

Título: SÍNTESIS DE ZEOLITAS LTA A PARTIR DE PRECURSORES DERIVADOS DE DIATOMITAS Y ALUMINIO POST CONSUMO CON INCORPORACIÓN DE NÍQUEL Y COBALTO*

Autora: Sara Lucia Sánchez Mantilla**

Palabras Claves: Diatomita, Aluminio post-consumo, Zeolitas LTA, Níquel, Cobalto

En la búsqueda de nuevas energías amigables con el medio ambiente y la sostenibilidad energética, en el presente trabajo se realizó la síntesis de zeolitas LTA a partir de precursores derivados de la diatomita natural y aluminio post-consumo. Para lograr la derivación de los precursores se realizó una concentración del óxido de silicio retirando impurezas de hierro y aluminio con el diseño de una serie de combinaciones de estas tres soluciones lixiviantes HCl 4% - H₂O₂ 2% p/v, HNO₃ 2% p/p H₂SO₄ 2% p/v, una vez establecidas las condiciones para la concentración del óxido de silicio en la muestra sólida de diatomita, se realizó la solubilización de silicio con una solución NaOH 3M. Una vez obtenida la solución de silicato, se solubilizó el aluminio derivado de las anillas de latas de cerveza Colombiana, no sin antes, realizar una calcinación a 600°C durante 3h. Partiendo de las soluciones de cada uno de los precursores, se mezclaron con una estequiometría 1:1 Si/Al, y se estudiaron las mejores condiciones para obtener una sola fase de zeolita LTA, a la cual se le aplicó una metodología de desaluminación, con el fin de incluir estructuralmente cobalto y níquel, esto encaminado al desarrollo de nuevos materiales con posibles aplicaciones en catálisis heterogénea para síntesis orgánica fina. Los sólidos obtenidos en cada uno de los procedimientos aplicados se caracterizaron por Difracción de rayos X de Muestras Policristalinas. Al término de esta investigación se logra sintetizar una zeolita tipo LTA a partir de la cual se elevaron dos materiales, uno con inclusión de cobalto y el otro con níquel, sin la presencia de una fase cristalina secundaria que pudiera atribuirse al cobalto o níquel presente en la zeolita, lo que confirma la inclusión positiva de estos elementos en los aluminosilicatos sintetizados.

*Proyecto de Grado

**Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director José Antonio Henao Martínez.
Codirector Jose Hernando Quintana Mendoza

ABSTRACT

Title: SYNTHESIS OF ZEOLITE LTA FROM PRECURSORS DERIVED FROM POST-CONSUMER DIATOMITE AND ALUMINIUM WITH NICKEL AND COBALT INCORPORATION *

Author: Sara Lucia Mantilla Sánchez **

Keywords: Diatomite, post-consumer aluminium, LTA zeolites, Nickel, Cobalt

In the search for new environmentally friendly and sustainable energy sources, this paper reviews the synthesis of LTA zeolites from chemical precursors derived from natural diatomites and from post-consumer aluminium. To achieve the successful derivation of the chemical precursors a concentration of silicon oxide was produced with all iron and aluminium impurities removed using a series of combinations of these three lixiviated solutions HCl 4% - 2% H₂O₂ w / v HNO₃ 2% w / w H₂SO₄ 2% w / v, and once conditions were established for the appropriate concentration of the silicon oxide in the solid sample of diatomite, a silicate solution was created using 3M NaOH.

Once the silicate solution was obtained, aluminium rings taken from Colombian beer cans were added to the solution, after the completion of a calcination process at 600 ° C for 3 h.

Using the solutions from each of the chemical precursors, each was mixed with a 1:1 stoichiometry of Si/Al, and the best conditions to obtain a single phase of LTA zeolite were studied, and then to which a method of dealumination was applied, with the ultimate aim of structurally including cobalt and nickel , in order to develop new materials with potential applications in heterogeneous catalysis for fine organic synthesis.

The solids obtained in each of the procedures were characterized by X-Ray Powder Diffraction. At the end of this research we successfully synthesized an LTA type zeolite from which two materials were extracted, one including cobalt and the other nickel, without the presence of a secondary crystalline phase that could be attributed to cobalt or nickel present in zeolite, confirming the positive inclusion of these elements in the synthesized aluminium.

*Proyecto de Grado

**Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director José Antonio Henao Martínez.
Codirector Jose Hernando Quintana Mendoza

INTRODUCCIÓN

Uno de los problemas más serios que enfrenta la industria es el uso de catalizadores homogéneos que genera gran cantidad de contaminantes al medio ambiente; debido al aumento de las restricciones medioambientales se hace más difícil el uso de los clásicos métodos estequiométricos con catalizadores homogéneos (hidróxido sódico, potásico, etóxido sódico, entre otros), siendo su uso más importante reacciones para producción de Biodiesel, dejando como consecuencia ambiental gran cantidad de efluentes contaminados.

Los catalizadores heterogéneos son aquellos que actúan en una fase diferente de la de los reactivos; estos catalizadores son capaces de absorber moléculas de los reactivos en su superficie consiguiendo mayor superficie de contacto o debilitando sus enlaces haciendo que ocurra la reacción. Los catalizadores heterogéneos más usados son metales u óxidos de metales finamente divididos, como por ejemplo el hierro, el platino, el níquel, el trióxido de aluminio o el pentaóxido de vanadio; su uso puede disminuir la generación de estos contaminantes, aumentando los beneficios económicos y ecológicos. Estas ventajas medioambientales hacen que su estudio se encuentre en pleno desarrollo (Gómez, 2001)

Una alternativa para enfrentar este tipo de problemas es obteniendo catalizadores económicos; las zeolitas son compuestos sólidos cristalinos, inorgánicos, microporosos, cuyas estructuras cristalinas están basadas en un esqueleto estructural constituido por: aluminio (Al), silicio (Si) y oxígeno (O) que se coordinan formando tetraedros, con poros (espacios vacíos, canales y cavidades) bien definidos. Estas cavidades contienen cationes metálicos intercambiables (Ca^{2+} , Na^{1+} , K^{1+} , etc.) y pueden también retener moléculas huésped removibles como el agua.

Las zeolitas se utilizan en catálisis heterogénea (según su forma y selectividad), en separación de gases (tamices moleculares) y en intercambio iónico; estas pueden ser naturales o sintéticas. En catálisis la acidez de una zeolita beneficia cierta clase de reacciones, así mismo se ve favorecida la separación de los productos.

Los precursores que se utilizan para sintetizar la mayoría de zeolitas son aluminatos y silicatos, estos materiales pueden ser extraídos de materias primas con alto contenido de silicio y aluminio, facilitando la investigación de estos aluminosilicatos, evitando la compra de precursores para su síntesis (Parra, 2011), (Avendaño, 2011), (Valdivieso Niño, 2013).

Con base en todas las aplicaciones de las zeolitas, en esta investigación se busca sintetizar zeolitas LTA a partir de silicato derivado de fósiles con contenido de silicio como las Diatomita de Boyacá-Colombia y oxohidroxidos de aluminio obtenidos de aluminio post consumo. Después de optimizar la pureza de los precursores, obtener las zeolitas LTA y la fase de la zeolita deseada se realizó la inclusión de cobalto y níquel en la estructura de los aluminosilicatos, estudiando los cambios estructurales presentados durante la incorporación de estos metales de transición en las zeolitas LTA.

Al finalizar este trabajo se logra la incorporación de níquel (II) y cobalto (II), evidenciando que la inclusión de estos cationes metálicos no mostró ninguna fase secundaria relacionada con su presencia, lo cual indica que el cobalto y níquel se intercambiaron, incluyeron o depositaron dentro de las cajas zeolíticas.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 DIATOMITA

La diatomita es una roca silíceas, sedimentaria de origen biogénico, compuesta por esqueletos fosilizados de los frústulos de las diatomeas (Chica, 2011). Se forma por la acumulación sedimentaria de los esqueletos opalinos microscópicos de algas unicelulares y acuáticas que vivieron hace 30 millones de años en el fondo de lagos de agua dulce y al emerger la cordillera de Los Andes, quedaron al descubierto; de este sedimento se extraen rocas que se muelen hasta la obtención de un polvo fino de color blanco-grisáceo que contiene partículas porosas con ciertas propiedades abrasivas y con la habilidad de absorber lípidos tres o más veces la masa de su grano. (Suárez, 2003). Las diatomitas presentan las siguientes propiedades físicas y químicas

Propiedades físicas (Machuca, 2011)

Su aspecto muestra que es una roca purulenta, fina y porosa con aspecto margoso, de color regularmente blanco brillante, con porosidad alta, una elevada capacidad para absorber líquidos y una conductividad térmica baja. Su punto de fusión oscila de 1400 a 1740°C, posee un área superficial de 10 a 30m²/g que puede reducirse por calcinación a 0,5 a 5m²/g y una dureza de 4,5 a 5 en la escala de Mohs y por calcinación se aumenta a 5,5 a 6; esta roca es químicamente inerte.

Propiedades químicas

Está compuesta mayoritariamente por silicio, esta se encuentra amorfa, del tipo ópalo y en forma de hidrato (SiO₂ H₂O), y se encuentra presente en los caparazones. En su estructura cristalina se ubican pequeñas cantidades de álcali (Na₂, CaO₂, K₂O₉), Alúmina (Al₂O₃), Hierro (Fe₂O₃), además de otras sustancias. También se presentan impurezas entre los frústulos, tales como materia orgánica solubles, granos de arena, arcillas diversas y carbonatos (ver **Tabla 1**). (Chica, 2011)

Tabla 1. Composición química de la diatomita.

| Sustancia Química | Porcentajes en peso |
|------------------------------------|---------------------|
| SiO₂ | 68,9 – 72,6 |
| Al₂O₃ | 4,9 – 5,3 |
| Fe₂O₃ | 2,0 – 5,2 |
| K₂O | 0,1 – 0,4 |
| MgO | 0,4 – 0,6 |
| Na₂O | 0,3 – 1,2 |

Normalmente, un depósito de tierras de diatomeas de alta pureza contiene entre 86 a 92% de dióxido de silicio (SiO₂). Depósitos con contenidos de SiO₂ de hasta un 96%, son considerados como excepcionalmente puros. (Ballet, 2011).

Campos de aplicación

a. Capacidad de absorción

Las Tierras de Diatomea encuentran su principal campo de aplicación en el sector de los absorbentes ya que tienen la capacidad de absorber agua, aceites u otras moléculas en su espacio interlaminar o en sus canales estructurales. Esta capacidad está relacionada con las características texturales (superficie específica y porosidad). La capacidad de adsorción es expresa en porcentaje de absorbato con respecto a la masa y depende, para una misma tierra de diatomea, de la sustancia de que se trate. En las Tierras de Diatomeas la absorción de líquidos livianos es de 12,5% y en líquidos pesados de 80 a 100% con respecto al peso (Minerales, 2011) .

La diatomita posee una gran área superficial por unidad de masa, se catalogan como excelente un portador y dispersante de productos químicos. La diatomita es capaz de absorber hasta 2,5 veces su peso en agua; de este modo, líquidos de transporte riesgoso, como ácido sulfúrico o fosfórico, pueden convertirse en un polvo que es considerado menos riesgoso y por lo tanto más seguro. Uno de los

primeros usos, para este efecto, fue el de portador de la explosiva nitroglicerina. (Ballet, 2011)

1.2 ALUMINIO POST-CONSUMO

El aluminio es un elemento muy abundante en la naturaleza, sólo superado por el silicio y el oxígeno; la utilización industrial del aluminio ha hecho de este metal uno de los más importantes, tanto en cantidad como en la variedad de usos. El aluminio se usa en forma pura, o con aleaciones con otros metales o en compuestos no metálicos. En estado puro se aprovechan sus propiedades ópticas para fabricar espejos domésticos e industriales, como en los telescopios reflectores. (Cullen & Allwood, 2013).

El aluminio, aunque es muy abundante en nuestro planeta, pero los costos de extracción son muy altos especialmente energéticos. Con el proceso de reciclaje de aluminio se ahorra un 94% de ese costo energético debido a que la energía para el proceso de volver a fundir el aluminio solo usa en 5% de la energía inicial.

Otra ventaja es que después de reciclar el material no pierde las propiedades químicas, es un material de bajo valor agregado debido a que en el mercado se encuentra un kilo de aluminio a un costo de \$2300 pesos, siendo viable el uso de este como materia prima para extraer precursores útiles en la síntesis de las Zeolita LTA. (Zhang, Schnoor, & Zeng, 2012)

1.3 ZEOLITAS

El término “zeolita” (del griego ‘zeo’ hierve y ‘lithos’ piedra) es utilizado por primera vez en 1756 por el científico sueco Cronstedt para referirse a un curioso mineral que acababa de descubrir (Colella & Gualtieri, 2007).

La propiedad más llamativa de las zeolitas es la capacidad de deshidratación al ser calentado y la rehidratación del mismo al ser enfriado. El hecho de que este fenómeno ocurra sin que se perdiera su estructura, así como su capacidad para absorber de líquidos y gases, plantea que la estructura de este tipo de materiales

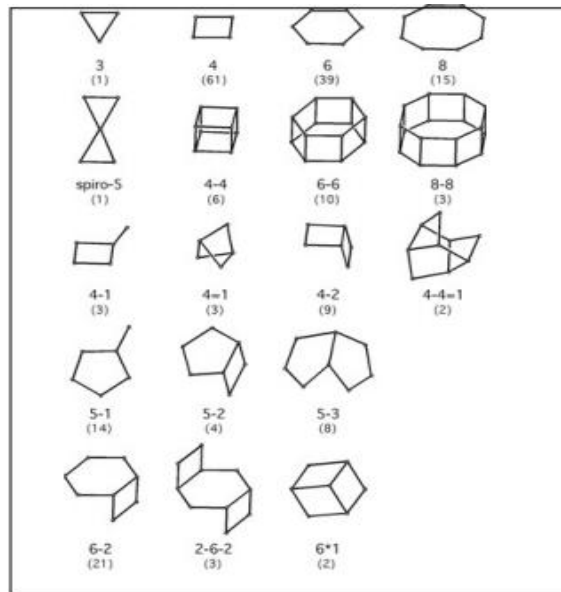
podría ser microporosa. Esto fue demostrado después por medio de estudios de difracción de rayos X de muestras policristalinas en analcima, así como en zeolitas fibrosas. Posteriormente, la adsorción selectiva de moléculas en este tipo de materiales condujo al concepto de “tamiz molecular”. (Colella & Gualtieri, 2007)

Se definen las zeolitas como aluminosilicatos cristalinos microporosos cuya estructura es una red tridimensional de unidades tetraédricas SiO_4 y AlO_4 enlazadas entre sí, a través de átomos de oxígeno; esta disposición da lugar a la formación de cavidades intracristalinas, de tamaño suficientemente grande como para alojar moléculas en su interior.

Además de la definición de zeolita como la estructura que solo contiene átomos de aluminio y silicio, este concepto se amplió para incorporar otro tipo de materiales estructuralmente análogos y en los cuales las posiciones tetraédricas han sido parcial o totalmente sustituidas por otros elementos como: P, Ge, B, Ti, entre otros. De ahora en adelante se utilizará el término zeolita o material zeolítico para designar a cualquier material cristalino microporoso cuya estructura esté formada por unidades TO_4 unidas por los vértices formando una red tridimensional, independientemente de su composición. (Gómez, 2001)

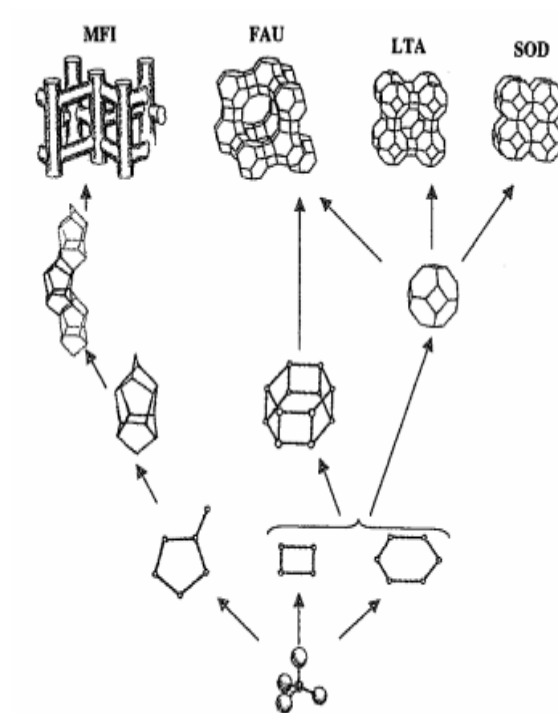
Actualmente se conocen muchas estructuras de zeolitas, por lo tanto se ha visto la necesidad de clasificarlos de acuerdo a las agrupaciones de pequeños números de tetraedros, que se conocen como unidades de construcción secundarias (Koller, y otros, 1999) las estructuras pueden combinarse para crear los diferentes tipos de zeolitas (ver **Figura 2**) y estas unidades son mostradas en la **Figura 1**.

Figura 1. Unidades de construcción secundarias



Fuente (Baerlocher, Meier, & Olson, 2013)

Figura 2. Esquema de construcción de las estructuras basadas en tetraedros TO_4



Fuente (Baerlocher, Meier, & Olson, 2013)

Las zeolitas han captado atención por tener importantes propiedades como lo son:

1. **Intercambio iónico:** Es la capacidad que tiene la zeolita de intercambiar los cationes del interior de los canales y cavidades de las zeolitas por otros que se encuentren fuera de su estructura esto se debe a la gran movilidad de estos cationes.
2. **Adsorción:** La existencia de canales y cavidades en el interior de las zeolitas genera una elevada área específica. Debido a que, el tamaño de poro es uniforme permite la adsorción selectiva de moléculas de distintos tamaños dependiendo las dimensiones de los canales.
3. **Carácter ácido-básico:** La presencia de elementos de valencia tres en la red con estructura tetraédrica genera una carga negativa en la red que se ve compensada por un catión. Si éste se intercambia por un protón se genera un centro ácido de tipo Brönsted. Por otro lado, si en lugar de protones la zeolita contiene cationes presenta propiedades básicas. Otro tipo de ácido de Brönsted son los $-\text{SiOH}$ existentes en la estructura. La basicidad en la estructura de estos materiales zeolíticos se debe a los oxígenos de la estructura que son bases de Lewis. (Gómez, 2001)

Las aplicaciones más importantes de las zeolitas, relacionadas con sus propiedades, son:

1. **Intercambiadores iónicos.** Se utilizan para la extracción de cationes (Ca^{2+} y Mg^{2+}) en aguas domésticas e industriales. (Thomas, 1962). La zeolita A sódica es la más usada en la formulación de detergentes, cambiando a los polifosfatos que son altamente contaminantes. También son usados como método de extracción de NH_4^+ de aguas residuales y en la recuperación de isótopos radiactivos (Cs^+ y Sr^{2+}) de las aguas residuales de plantas nucleares. (Ramoá, Rodrigues, Rollmann, & Naccache, 1984) (Alvarado, Sotelo, Meza, Maubert, & Paz, 2013)
2. **Adsorbentes.** Las zeolitas son usadas en los procesos de separación y purificación de gases y líquidos, gracias a su capacidad de adsorción selectiva de moléculas de distinto tamaño o polaridad. Se utilizan en la separación de oxígeno

del aire, para eliminar de las corrientes gaseosas de agua y CO₂ en el gas natural antes de ser licuado para su almacenamiento, en separación de hidrocarburos lineales, ramificados y en la eliminación de compuestos orgánicos volátiles en emisiones de gases industriales y de automoción. (Ramoá, Rodrigues, Rollmann, & Naccache, 1984) (Alvarado, Sotelo, Meza, Maubert, & Paz, 2013)

3. **Catalizadores.** Se han empleado en una gran cantidad de procesos industriales en la industria, el proceso de craqueo e isomerización de hidrocarburos y olefinas. Hacia los años 60 se sustituyeron los aluminosilicatos amorfos por la zeolita Faujasita en el craqueo catalítico del gasoil (Gómez, 2001). Son también muy usado en procesos de química fina debido a que el tamaño y disposición de los canales y cavidades condiciona los reactivos, intermedios de reacción y productos que se pueden encontrar en el interior de estos materiales y cuales pueden difundir al exterior. Este fenómeno se conoce como selectividad de forma. Un ejemplo es la introducción de un grupo alquil en el tolueno con metanol empleando ZSM-5 (MFI), (Kaeding, Chu, Young, Weinstein, & Butter, 1981) que permite obtener selectivamente el isómero para-xileno, dada su rápida difusión respecto al orto- y meta-xileno.

4. **Otras aplicaciones:**

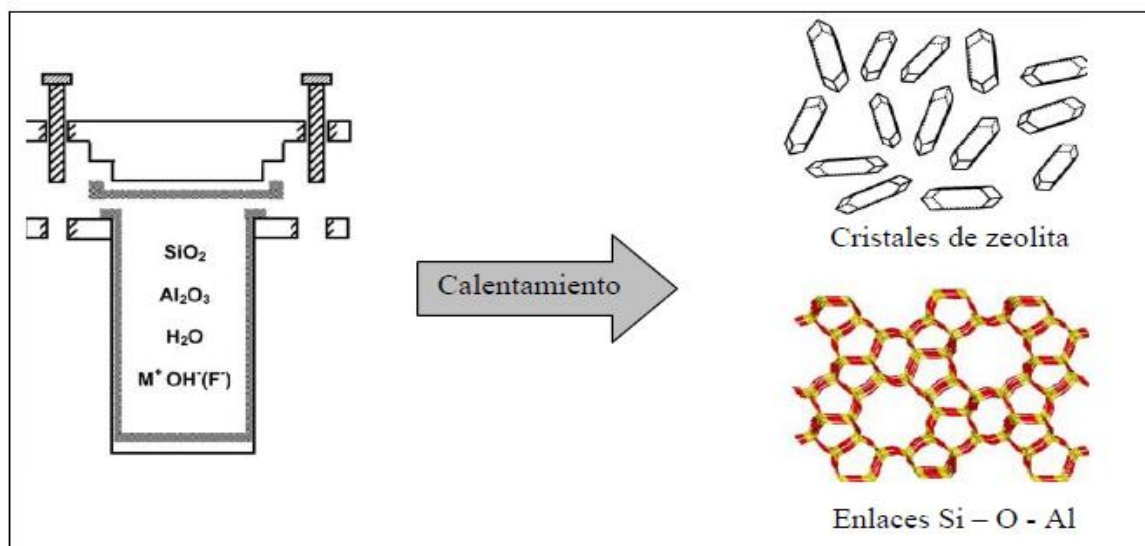
- Como mezcla en fertilizantes para maíz de riego, a la cual se le midió la altura de crecimiento de la planta con la adición de zeolita (clinoptilolita) y sin la adición de la misma (Gonzales, Gómez, Muñiz, Valencia, & Figueroa, 2012)
- Como reductor de amoniaco de la pollinaza de pollos, adicionando zeolita (clinoptilolita) en los alimentos de los mismos durante el periodo de crianza eliminando así la emisión de este gas, que trae consigo problemas oculares, pulmonares y sobre todo la disminución de su apetito en la etapa más importante para ellos su crecimiento. (Merchán & Quezada, 2013).
- Separación de gases como oxígeno y nitrógenos, se utilizan zeolitas en las cuales se ha sustituido el aluminio por metales de transición como cobre y cobalto. (Moliner, Martínez, & Corma, 2013)

1.4 SÍNTESIS HIDROTÉRMICA

La síntesis de zeolitas para aplicaciones industriales fue introducida en la década de los 40 por Barrer utilizando condiciones de alta alcalinidad y elevadas temperaturas (170-270 °C) con el objetivo de acelerar la cristalización de las mismas.

Las zeolitas son cristalizadas en condiciones hidrotérmicas, frecuentemente a elevadas temperaturas y presiones y el producto que se obtiene se encuentra en forma de polvo (síntesis hidrotérmica). El procedimiento general consiste en mezclar los componentes (silicato de sodio y aluminato de sodio), transferir la mezcla (gel de síntesis) a un autoclave y calentar, la presión dentro del autoclave es autogenerada y depende de la composición de la mezcla y de la temperatura. **(Figura 3)** La composición de la mezcla de síntesis, la temperatura y el tiempo de reacción determinan la fase de zeolita que se formará y sus propiedades como tamaño y forma del cristal. (Cundy & Cox, 2005)

Figura 3. Diagrama esquemático de la síntesis



Fuente: (Cundy & Cox, 2005)

Las zeolitas son materiales que actualmente están en furor por las numerosas aplicaciones que tienen y por ende existen numerosas técnicas que permiten entender su comportamiento, estructura entre otras características; como la:

Espectroscopia infrarroja, reflectancia difusa, difracción de Rayos X de muestras policristalinas, Fluorescencia de rayos X., adsorción física de gases entre otras.

Las técnicas que implementadas en este trabajo de investigación se nombran a continuación, aunque absorción atómica no se uso para caracterizar el material sintetizado tiene un papel importante a la hora de caracterizar los precursores obtenidos.

1.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE MUESTRAS POLICRISTALINAS (DRXP)

La difracción de rayos X es una de las técnicas con mayor prestigio entre la comunidad científica debido a su gran utilidad para elucidar estructuras cristalinas, gracias a su precisión y a la experiencia acumulada durante décadas, elementos que la hacen muy fiable.

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética invisible de energía elevada y con pequeña longitud de onda. Su principio básico es la incidencia de un haz de rayos X en el sólido, parte de este haz se dispersa en muchas direcciones por causa de los átomos que encuentran en su camino, pero la otra parte tras esta interacción brinda la información sobre ordenamiento de la estructura correspondiente al material sintetizado

Entre las técnicas más utilizadas en la difracción de rayos-X se encuentran la de muestras policristalinas o técnica de polvo y la técnica de monocristal. La técnica de polvo es útil para estudiar aquellas especies o compuestos que no se presentan en forma de monocristal. (Pavón, 2009)

1.6 FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX)

Esta técnica consiste en emisión de rayos X fluorescentes característicos de un material que ha sido excitado al ser “bombardeado” con rayos X de alta energía o rayos gama. Los electrones se encuentran en el átomo distribuidos en los distintos niveles y subniveles de energía. Los electrones se sitúan en estos niveles ocupando primero aquéllos de menor energía hasta ubicarse en todos; a este estado de mínima energía del átomo se le denomina estado fundamental.

Si ahora se bombardean estos átomos con un haz de electrones o con fotones de rayos X, una pequeña parte de la energía se invierte en la producción del espectro característico de rayos X de los elementos que componen la muestra bombardeada. El proceso de producción de este espectro característico puede esquematizarse del modo siguiente:

Excitación: Es el choque de un electrón o fotón X incidente con un electrón de las capas internas del átomo, produce la expulsión de dicho electrón quedando el átomo en estado de excitado.

Emisión: En este caso, el átomo en estado excitado tiende a volver inmediatamente a su estado fundamental, para lo cual se producen saltos de electrones de niveles más externos para cubrir el hueco producido. En este proceso hay un desprendimiento de energía, igual a la diferencia de energía de los niveles entre los que se produce el salto electrónico, en forma de radiación electromagnética correspondiente a la región de rayos X. (Somerset, y otros, 2004)

1.7 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La operación de microscopía electrónica de barrido (SEM) consiste en aplicar un voltaje entre la muestra y un filamento conductor, dando por resultado la emisión del electrón del filamento a la muestra. Esto ocurre en un ambiente de vacío que se extiende a 10 Torr. Los electrones son dirigidos a la muestra por una serie de lentes electromagnéticas. Las interacciones con la muestra que dan lugar a la emisión de electrones o de fotones ocurren mientras que los electrones penetran la superficie. Las partículas emitidas se pueden recoger con el detector apropiado para rendir la información evaluable sobre el material. La imagen de SEM formada es el resultado de la intensidad de la emisión del electrón secundario para cada punto (x,y) durante el barrido del haz electrónico a través de la superficie. (Russell & Batchelor, 2001)

1.8 ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (AA):

Es una técnica capaz de detectar y determinar cuantitativamente la mayoría de los elementos de la tabla periódica; por lo tanto sus campos de aplicación son muy diversos.

Se puede aplicar este método para la determinación de ciertos metales tales como: antimonio, cadmio, calcio, cesio, cromo, cobalto, oro, plomo, níquel, silicio, aluminio, hierro, entre otros. Se emplea en el análisis de suelos, bioquímica, toxicología, medicina, etc.

Este método consiste en la medición de especies atómicas por su absorción a la longitud de onda particular de cada elemento. La especie atómica se logra cuando se atomiza la muestra, por flama o llama, que nebuliza la muestra y la disemina en forma de nube gaseosa dentro de una llama de aire acetileno u oxido nitroso-acetileno depende del elemento a analizar, ya que el tipo de llama varía de acuerdo al elemento. (Quiroz, Stashenko, Páez, & Martinez, 1999)

2. MARCO DE ANTECEDENTES

Durante los últimos años se ha volcado la atención en un grupo de aluminosilicatos cristalinos, conocidos por el nombre de zeolitas, ampliando su investigación sobre síntesis, estructura y propiedades. Como resultado, se han obtenido gran número de aplicaciones como catalizadores industriales de gran interés, que van desde un simple proceso de secado a complicadas reacciones catalíticas.

Las zeolitas naturales fueron descubiertas en el año 1756 por el geólogo A. Cronstedt (Gómez, 2001) quien observó que ciertos minerales, al ser calentados fundían y hervían al mismo tiempo, por lo que tomaron el nombre de zeolitas (del griego “zeo” hervir y “lithos” piedra); después se encontró que estos minerales eran capaces de intercambiar cationes o aniones en solución por lo que fueron denominados tamices moleculares.

Milton y sus colaboradores en 1948, interesados por las aplicaciones industriales de las zeolitas, empezaron a buscar rutas sintéticas, logrando con éxito un gran número de zeolitas parecidas a las encontradas naturalmente y otras nuevas a las que llamaron A y X. (Milton, 1959). En los años setenta se empezaron a sintetizar zeolitas con variaciones en la relación silicio/aluminio, descubriendo que esta modificación hacía que se presentara un marcado carácter hidrófobo, gran afinidad por los compuestos orgánicos y una gran estabilidad térmica.

Al buscar zeolitas con gran cantidad de silicio se llegó a la síntesis de la denominada silicalita que es un tamiz molecular formado solo por silicio. (Motuzas, y otros, 2005)

De igual manera, se ha incrementado el estudio de las zeolitas donde el aluminio o el silicio son parcial o totalmente sustituidos por otros elementos, esta sustitución se conoce con el nombre de sustitución isomórfica y este proceso es orientado por las reglas *de Goldschmidt*, las cuales plantean la manera en la que se puede dar la sustitución de un metal por otro. La sustitución de silicio por fósforo ha conducido a la síntesis de dos importantes grupos de zeotipos llamados: aluminofosfatos y silicoaluminofosfatos.

Actualmente, el término zeolita engloba un gran número de minerales naturales y sintéticos que presentan características comunes: Las definiciones más recientes reflejan las evidencias experimentales de estructuras cristalinas formadas por tetraedros donde no solo aparecen átomos de silicio y aluminio, sino también de B, Be, Co, Ga, Ge, Fe, P, Zn y otros metales.

A pesar que se han hecho sustituciones estructurales del silicio o aluminio en estructuras zeolíticas, hasta el momento se han realizado muy pocas en las zeolitas tipo LTA. Entre los principales trabajos de sustitución isomórfica en zeolitas, se destacan entre otros el realizado por Claudia Weidenthaler y Wolfgang Schmidt en el año 2000 (Weidenthaler & Schmidt, 2000) quienes realizaron la sustitución del aluminio por cobalto y níquel, haciendo reaccionar la zeolita LTA con sales de cobalto y níquel mediante un proceso hidrotérmico liberando de esta forma el ión aluminio para obtener posteriormente la zeolita LTA de níquel y la zeolita LTA de cobalto, siendo esta una sustitución de aluminio por níquel y por cobalto

Zicovich y Corma trabajaron con un nuevo grupo de catalizadores zeolíticos realizando sustituciones isomórficas del aluminio por Ti y Ge mediante cristalización hidrotérmica; con el fin de estudiar reacciones de hidrocarburos (Zicovich & Corma, 2000)

Con el propósito de explorar aplicaciones catalíticas, Adrian Lita y colaboradores en el año 2008 sintetizaron silicalita-2 que contenía Mn^{+2} y Mn^{+3} utilizando 3,5-dimetil-N, N-hidróxido como un agente orientador de la estructura (Lita, Ma, Meulnberg, Buuren, & Stiegman, 2008)

El grupo de investigación en química estructural (GIQUE) se han realizado trabajos en la síntesis de zeolitas LTA a partir de precursores extraídos de la diatomita (Parra, 2011), tamo de arroz (Avendaño, 2011) y clinker natural (Valdivieso Niño, 2013); pero sin realizar aún sustituciones de este tipo, por ende la importancia de este trabajo de investigación.

3. HIPÓTESIS:

Es posible intercambiar el aluminio por metales de transición como: níquel y cobalto en la estructura de la zeolita tipo LTA.

Para corroborar la anterior hipótesis se plantearon los siguientes objetivos.

4. OBJETIVOS:

4.1 OBJETIVO GENERAL:

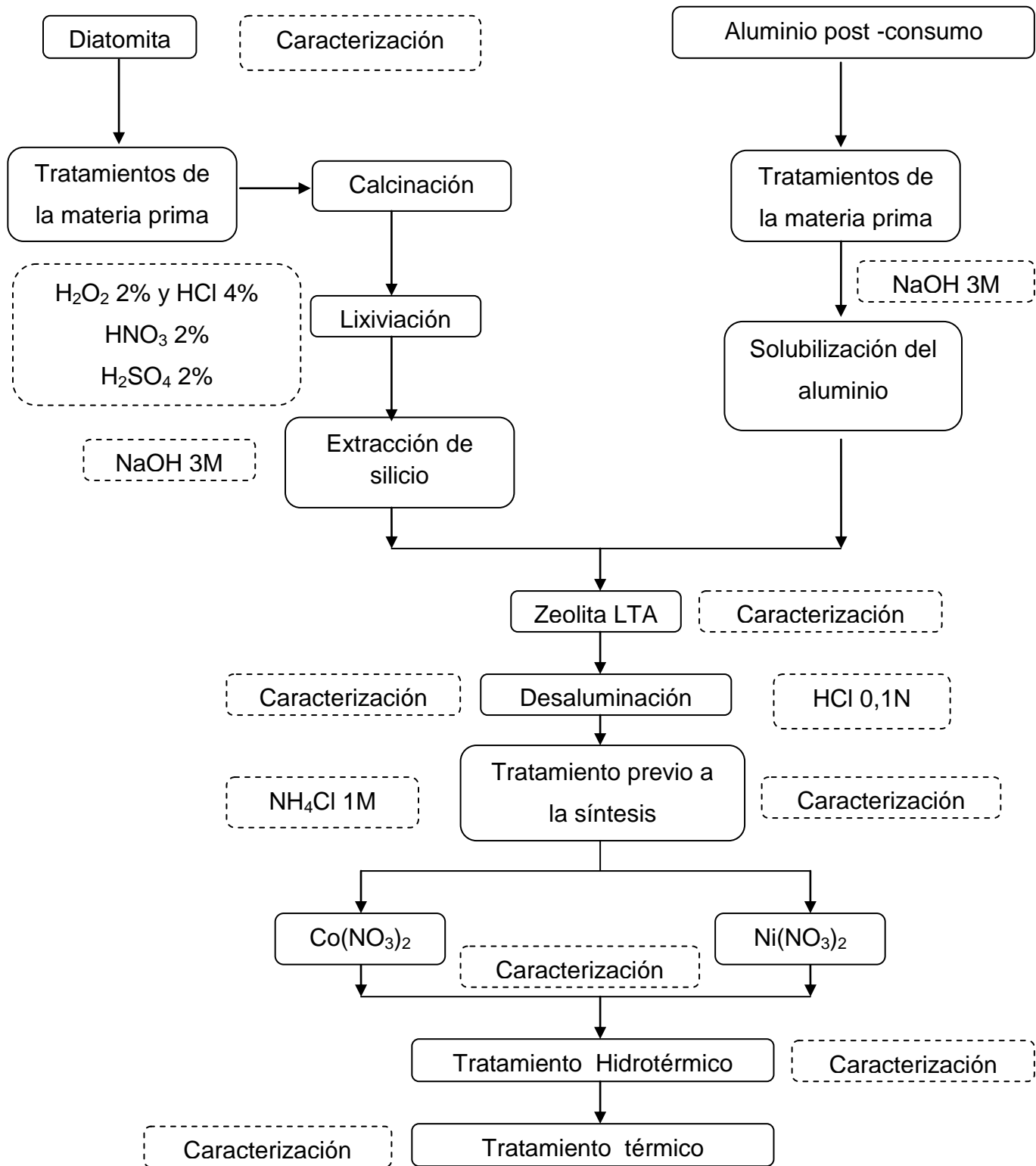
Sintetizar zeolitas tipo LTA a partir de precursores derivados de diatomitas y aluminio post-consumo, e incorporar en su estructura cobalto (II) y Níquel (II).

4.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS:

- Sintetizar Zeolitas del tipo LTA a partir de silicato derivado de diatomita y oxohidroxido de aluminio extraído del aluminio post-consumo.
- Caracterizar estructuralmente las zeolitas tipo LTA sintetizadas.
- Intercambiar parte del aluminio de la zeolita sintetizada por níquel y cobalto

5. METODOLOGÍA

Figura 4 Esquema de la metodología utilizada para la síntesis de las zeolitas LTA con níquel y cobalto



5.1 CARACTERIZACIÓN DE DIATOMITA

5.1.1 Análisis elemental

Para determinar la composición elemental de la diatomita la cual se expresa en porcentaje en peso de cada elemento presente en la muestra sólida, se realizó un análisis de Fluorescencia de Rayos X (FRX), empleando un espectrómetro de fluorescencia de rayos X de energía dispersiva marca SHIMADZU modelo EDX-800HS ubicado en las instalaciones del Centro de Desarrollo Productivo de Joyer (CDPJ.)

5.1.2 Caracterización Mineralógica

Se identificaron las fases cristalinas presentes en la muestra sólida de la diatomita por medio de Difracción de Rayos X de muestras Policristalinas (DRXP), para lo cual se empleó un difractómetro marca BRUKER modelo D8 ADVANCE de geometría Da Vinci, ubicado en las instalaciones del parque tecnológico Guatiguará.

5.1.3 Microscopía electrónica de barrido

Se realizó un análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), el cual fue obtenido por medio de un microscopio electrónico de barrido marca FEI QUANTA 200 ubicado en el Centro de Equipos Interfacultades de la Universidad Nacional de Colombia y un microscopio óptico convencional marca OLYMPUS BX51 ubicado en la Escuela de Geología del parque tecnológico Guatiguará.

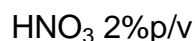
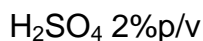
5.2 TRATAMIENTOS DE LA MATERIA PRIMA

5.2.1 Calcinación

Para eliminar impurezas orgánicas presentes en la Diatomita se calcinó el material a una temperatura de 600°C durante 12h.

5.2.2 Lixiviación

Con el fin de eliminar impurezas presentes en la muestra, se tomaron 2g de diatomita calcinada y 20mL de solución extractora utilizando diferentes combinaciones de ácidos lixiviantes:



Con el fin de encontrar la combinación de ácidos que mejor extrajera los cationes contaminantes se realizaron 15 digestiones con diferente secuencia de ácidos lixiviantes.

Las muestras se sometieron a agitación a 750rpm, durante 6h a una temperatura de 90°C, en un autoclave de teflón.

En la **Tabla 2** se relacionan las 15 digestiones realizadas y las combinaciones de ácidos utilizados en cada digestión.

Tabla 2. Digestiones realizadas a la Diatomita

| Nombre de la muestra | Combinación de ácidos usada |
|----------------------|---|
| SLSM 0 | H ₂ O ₂ 2%p/v y HCl 4%p/v |
| SLSM 1 | HNO ₃ 2%p/v |
| SLSM 2 | H ₂ SO ₄ 2%p/v |
| SLSM 3 | H ₂ O ₂ 2%p/v y HCl 4%p/v, HNO ₃ 2%p/v |
| SLSM 4 | H ₂ SO ₄ 2%p/v, HNO ₃ 2%p/v |
| SLSM 5 | HNO ₃ 2%p/v, H ₂ SO ₄ 2%p/v |
| SLSM 6 | HNO ₃ 2%p/v, H ₂ O ₂ 2%p/v y HCl 4%p/v |
| SLSM 7 | H ₂ SO ₄ 2%p/v, H ₂ O ₂ 2%p/v y HCl 4%p/v |
| SLSM 8 | H ₂ SO ₄ 2%p/v, HNO ₃ 2%p/v, H ₂ O ₂ 2%p/v y HCl 4%p/v |
| SLSM 9 | H ₂ SO ₄ 2%p/v, H ₂ O ₂ 2%p/v y HCl 4%p/v, HNO ₃ 2%p/v |
| SLSM 10 | H ₂ O ₂ 2%p/v y HCl 4%p/v, H ₂ SO ₄ 2%p/v |
| SLSM 11 | H ₂ O ₂ 2%p/v y HCl 4%p/v, HNO ₃ 2%p/v, H ₂ SO ₄ 2%p/v |

| | |
|----------------|---|
| SLSM 12 | H ₂ O ₂ 2%p/v y HCl 4%p/v, H ₂ SO ₄ 2%p/v, HNO ₃ 2%p/v |
| SLSM 13 | HNO ₃ 2%p/v, H ₂ SO ₄ 2%p/v, H ₂ O ₂ 2%p/ y HCl 4%p/v |
| SLSM 14 | HNO ₃ 2%p/v, H ₂ O ₂ 2%p/v y HCl 4%p/v, H ₂ SO ₄ 2%p/v |

El material se filtró al vacío y a cada uno de los filtrados se le realizó un análisis por Absorción Atómica utilizando lámparas de cátodo hueco para el hierro (THERMO 15mA) y para el aluminio (101299 de 23 a 30mA); finalmente al sólido resultante se le realizó un análisis mediante DRXP.

5.2.3. Solubilización de Silicio

Basándose en trabajos previos del grupo de investigación (Parra K. 2011), se tomaron 4g del sólido resultado de la digestión nombrada como **SLSM 11 (H₂O₂ 2%p/v y HCl 4%p/v, HNO₃ 2%p/v, H₂SO₄ 2%p/v)**, la cual se depositó en un autoclave de teflón, junto con 40mL de solución de NaOH, agitación magnética a 750rpm, 90°C de temperatura y un tiempo de 6h. Una vez extraído el silicio en forma de silicato de sodio se cuantifico por Absorción Atómica en un Espectrómetro, PERKIN ELMER 372; realizando una curva de calibración con patrones de silicio con concentraciones de 10, 30, 60, 90, 120 y 150ppm, realizando el análisis por triplicado..

5.3 ALUMINIO POST-CONSUMO

5.3.1 Tratamiento inicial a la materia prima

Se lavaron las anillas de aluminio provenientes de latas de bebidas, para eliminar impurezas que se pudieran encontrar en ellas; posteriormente se colocaron en un recipiente de arcilla y se introdujeron al horno a una temperatura de 600°C, se abrió el horno y se extrajeron las anillas para depositarlas en un baño frío el cual contenía agua, sal y hielo, después se cortaron en trozos más pequeños, se secaron a 90°C y se pesaron para su posterior uso en solubilización del aluminio

5.3.2 Solubilización de aluminio

Para solubilizar el aluminio a partir de las anillas de las latas de bebidas tratadas se pesaron 31,4g de anillas y se hicieron reaccionar estequiométricamente con hidróxido de sodio 3M ver (**Reacción 1.**).



Reacción 1 Solubilización de Aluminio

Posteriormente se cuantifico el oxohidróxido de aluminio producido, por medio de absorción atómica pasando patrones de aluminio de 30, 24, 18, 12 y 6ppm respectivamente.

5.4 SÍNTESIS DE LA ZEOLITA

5.4.1. Síntesis de la zeolita LTA a partir de la diatomita sin tratar

Después de tener la muestra de diatomita calcinada se procedió a hacer dos ensayos preliminares: El primero consistió en tomar 4g de diatomita, al cual se le agregó 44,38mL de solución de NaOH 3M y 21,66mL de solución de oxohidróxido de aluminio con una concentración de 45382ppm, posteriormente se llevo el sólido a la mufla a una temperatura de 600°C; la muestra se macero, rotulo con el nombre **SL 1** y se llevó a análisis de DRXP.

El segundo ensayo consistió en tomar 2g del primer ensayo, al cual se le agregaron 20mL de solución NaOH 3M con condiciones para síntesis hidrotermal (90°C, 750rpm y 6h), una vez terminado el tiempo de síntesis la muestra se secó a 90°C durante 12h, para después macerar y rotular con el nombre **SL 2** la cual se llevó a un análisis de DRXP.

5.4.2. Síntesis de la zeolita LTA a partir de la Diatomita tratada

Una vez obtenido y caracterizado el silicato de sodio y el producto de la reacción de las anillas de aluminio, se mezclaron ambas soluciones manteniendo una relación de Si/Al de 1 en un autoclave de teflón con agitación a 750rpm durante 45

min, el gel de reacción se sometió a calentamiento en una estufa a 90°C, variando los tiempos de envejecimiento de 0, 3, 6, 9 y 12h.

Pasados esos tiempos, los productos se filtraron, lavaron con abundante agua y secaron a 90°C durante 12h. Las muestras fueron rotuladas como **SL 3, SL 4, SL 5, SL 6, SL 7** respectivamente. Las zeolitas sintetizadas se caracterizaron por DRXP.

5.5 DESALUMINACIÓN DE LA ZEOLITA

Siguiendo los estudios (Jurado, 2008) se trató 1g de zeolita con 10 mL de soluciones de HCl con concentraciones 0,1, 1, 3, y 5N se sometió a agitación por 30min, después se colocó a reflujo durante 4h a una temperatura de 90°C; al pasar ese tiempo se enfrió para filtrar lavando con abundante agua.

Los sólidos se secaron a 90°C durante 12h, se rotularon como: **SL 9, SL 10, SL 11, SL 12**, respectivamente y se caracterizaron por DRXP.

La concentración del aluminio extraído después de la síntesis se cuantifico por medio de absorción atómica.

5.6 TRATAMIENTO PREVIO A LA SÍNTESIS

De acuerdo a los estudios (Jurado, 2008) se tomó 1g material denominado **SL 9** (zeolita LTA desaluminada con HCl 0,1N), y se adicionó 10mL de solución de NH₄Cl 1M, posteriormente se agitó por 30min antes de colocar la mezcla a reflujo por 2h a 90°C, finalizado este tratamiento los sólidos se filtraron, lavaron, secaron a 90°C por 12h, se rotuló como **SL 13** y se caracterizaron por DRXP.

5.7 INCLUSIÓN DE LOS METALES

Se pesaron 4 muestras de 0,2g cada una del material **SL 13** (zeolita LTA desaluminada con HCl 0,1N y protegida con amonio); dos de esas muestras se pusieron a calcinar a una temperatura de 600°C, posteriormente una muestra calcinada a 600°C y otra sin calcinar se agitaron por media hora con 10mL de una solución de nitrato de níquel 2M. El mismo procedimiento se realizó con las otras

dos muestras restantes pero estas se agitaron con 10mL de una solución de nitrato de cobalto 2M; después de agitar las muestras se lavaron con abundante agua y fueron secadas a 90°C durante 12h. Las cuatro muestras se caracterizaron por DRXP. Las muestras que se calcinaron fueron denominadas **SL 14** (níquel) y **SL 15** (cobalto), y las muestras restantes se denominaron **SL 16** (níquel) y **SL 17** (cobalto).

5.8 TRATAMIENTO HIDROTÉRMICO

1g de material previamente tratado con la solución de nitrato de níquel 2M se depositó en un autoclave de teflón para un realizar tratamiento hidrotérmico con 10mL de solución de NaOH 3M durante 3h, (Imbert, y otros, 2012) pasado este tiempo la solución se filtró y lavó con abundante agua. El sólido se secó en una mufla a 90°C durante 12h y se caracterizó por DRXP; este sólido recibió el nombre **SL 18**, el experimento fue realizado por duplicado bajo las mismas condiciones obteniendo la muestra denominada **SL 19**.

El anterior procedimiento se aplicó pero esta vez con una solución de nitrato de cobalto 2M y se rotulo el sólido con el nombre **SL 20**.

5.9 TRATAMIENTO TÉRMICO

5.9.1. Calcinación de las LTA-Ni y LTA Co

A partir de los sólido **SL 19** y **SL 20** obtenidos en el procedimiento anterior se hicieron pastillas empleando una prensa CARVER modelo C serial 32-702, aplicando una presión de 7500 toneladas métricas por 15min. Estas pastillas se depositaron en pastilleros de alúmina que posteriormente se colocaron en una mufla a una temperatura de 600°C, para luego enfriar las muestras a una razón de 100°C/h y 10°C/h hasta llegar a 50°C, posteriormente los sólidos se pulverizaron y se rotularon así: **SL 21** (Cobalto) y **SL 22** (Níquel) para la rampa de 100°C/h, y **SL 23** (Cobalto) y **SL 24** (Níquel) para la de 10°C/h. Los cuatro sólidos se caracterizaron por DRXP.

5.9.2 Intercambio y tratamiento alcalino de una LTA-Ni.

A 0,5g del material **SL 13** (zeolita LTA desaluminada con HCl 0,1N y protegida con amonio)se le adicionaron 25mL de una solución de NiNO_3 0,15M en un autoclave de teflón, posteriormente la mezcla se dejó 30min a 750rpm y temperatura ambiente, luego se filtro y lavó el sólido, para luego someterlo a un tratamiento alcalino con 20mL de NaOH 3M por 3h. Al finalizar este tiempo se filtró y se lavó con abundante agua, el sólido resultante se secó a 90°C por 12h y se nombró **SL 25** para un posterior análisis por DRXP.

6. RESULTADOS Y DISCUSION

6.1 CARACTERIZACIÓN DE LA DIATOMITA

A continuación se muestran y discuten los resultados obtenidos en la caracterización elemental por FRX, mineralógica por DRX y superficial por SEM

6.1.1 Análisis elemental

A partir del análisis químico mediante FRX de la Diatomita, el cual se muestra en la **Tabla 3**, se determinaron las composiciones porcentuales presentes en la muestra, la cual contiene como elementos mayoritarios silicio, aluminio y hierro con porcentajes en peso de 71,853, 21,264, 3,191% respectivamente y como elementos menores (entre 0,1 y 1%) están: Titanio, magnesio, sodio y calcio; y con elementos en concentración de trazas (<0,1%) están: P, S, Ni, Zn, Rb, Zr, Cu, Sr y Bi.

La Diatomita al poseer una alta cantidad de silicio que se encuentra al alrededor del 72%, hace de este material una fuente óptima para extraer el silicio y emplearlo para la síntesis de las zeolitas, aunque es importante anotar que la concentración de aluminio y hierro en la muestra puede ser disminuida con tratamientos lixiviantes con ácidos como HCl, HNO₃ y H₂SO₄ los cuales no solubilizan el silicio pero si los cationes contaminantes, lo anterior con el fin de aumentar la concentración de la sílice en la muestra mineralógica.

Tabla 3. FRX de la Diatomita Natural

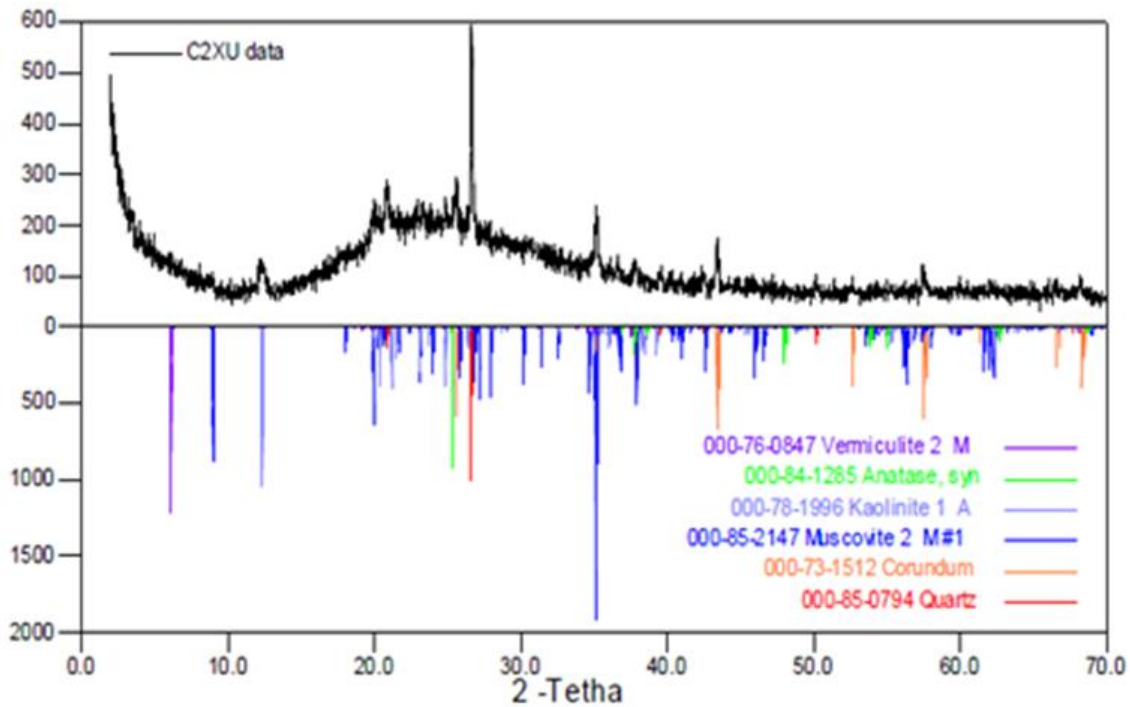
| Analito | Diatomita Natural | |
|--------------------------------|-------------------|----------|
| | [%] | σ |
| SiO ₂ | 71,853 | 0,018 |
| Al ₂ O ₃ | 21,264 | 0,084 |
| Fe ₂ O ₃ | 3,191 | 0,008 |
| K ₂ O | 1,749 | 0,012 |
| TiO ₂ | 0,772 | 0,008 |
| CaO | 0,483 | 0,007 |
| MgO | 0,438 | 0,046 |

| | | |
|-----------------------------------|-------|-------|
| SO₃ | 0,148 | 0,006 |
| V₂O₅ | 0,031 | 0,004 |
| CuO | 0,019 | 0,001 |
| ZrO₂ | 0,017 | 0,000 |
| MnO | 0,010 | 0,002 |
| ZnO | 0,010 | 0,001 |
| RbO₂ | 0,006 | 0,000 |
| SrO | 0,006 | 0,000 |
| PbO | 0,003 | 0,001 |

6.1.2 Caracterización mineralógica

En el análisis por DRXP, se obtuvo el perfil de difracción mostrado en la **Figura 5**, en el cual al aplicarle un análisis cualitativo empleando el software comercial SERCH-MACHT, se evidencio la presencia de las fases *Cuarzo* (SiO_2) (PDF 85-0794), el cual se convierte en una de las fuentes de Si, otra fases que se encontraron son aluminosilicatos como, *Moscovita* ($(\text{Na}_{0,37}\text{K}_{0,60})(\text{Al}_{1,84}\text{Ti}_{0,02}\text{Fe}_{0,10}\text{Mg}_{0,06})(\text{Si}_{3,03}\text{Al}_{0,97})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) PDF 85-2147, *Caolinita* ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$) PDF 78-1996 y *Vermiculita* ($\text{Mg}_{3,41}\text{Si}_{2,86}\text{Al}_{1,14}\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{3,72}$) PDF 76-0847 los cuales están compuestos principalmente por oxo-hidróxidos de aluminio y silicio junto con cationes alcalinos compensadores de carga; además para el caso de la *Moscovita* se puede evidenciar la presencia de hierro y titanio en su estructura. Por último se evidencia la presencia de la fase *Anatasa* (TiO_2) PDF 84-1285. Basado en lo anterior se puede evidenciar la correlación existente entre las fases observadas y el análisis elemental mostrado en el apartado **6.1.1**, otro punto a resaltar es la presencia de material amorfo el cual corresponde a los sólidos que tienen un tamaño inferior al que se puede percibir por DRXP, estos materiales se presume contienen los otros elementos encontrados en la FRX

Figura 5 Perfil de DRXP de la Diatomita



6.1.3 Microscopia electrónica de barrido

La micrografía de la Diatomita se presenta en la **Figura 6**, en la cual se observa la forma cilíndrica y porosa de la frustula y el tamaño la diatomita completa, el cual es del orden de 20 μm de diámetro, con poros internos del orden de: nanómetros.

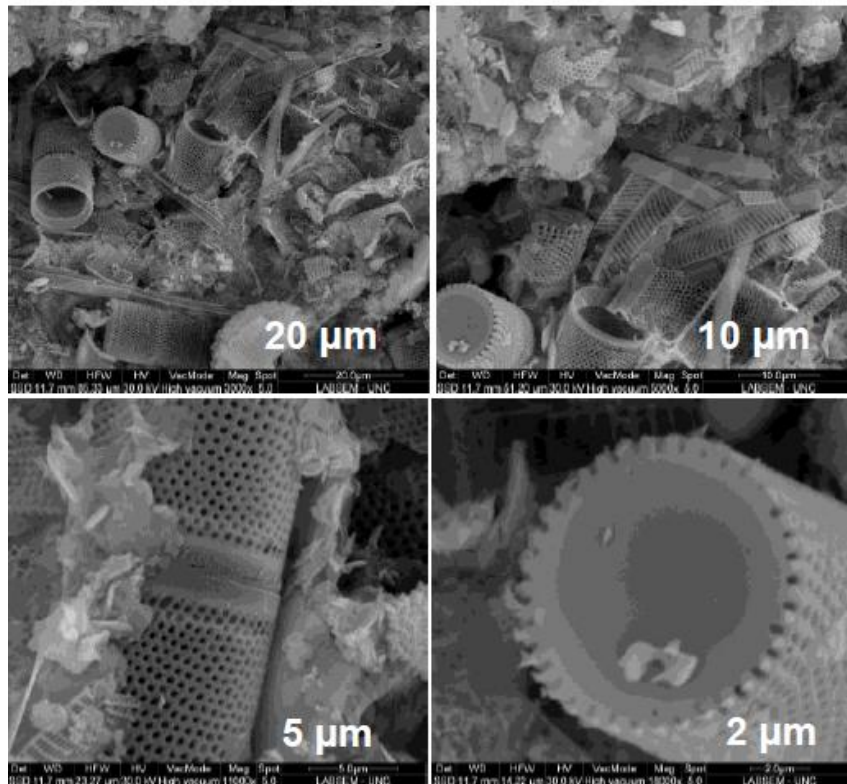
Se puede clasificar esta Diatomita como una diatomea céntrica del orden *Aulacoseirales* de manera más específica *Aulacoseira granulata*. Esta es la especie de diatomea más abundante en el depósito del cual se extrajo la muestra.

Las frústulas son cilíndricas, están unidas formando cadenas rectas y largas (**Figura 6**) y poseen valvas circulares. La unión entre valvas vecinas se da mediante espinas que se encuentran en el borde, las espinas están ensanchadas en la base y se incrustan en la valva adyacente.

La superficie de la valva es plana o con areolas dispersas. El diámetro de la valva está en el rango de 10 a 15 μm y la longitud de la frústula está entre 10 y 24 μm .

(Naranjo, Gaviria, & Manosalva, 2007)

Figura 6 Microscopia electrónica de barrido de la diatomita



6.2 TRATAMIENTOS DE LA MATERIA PRIMA

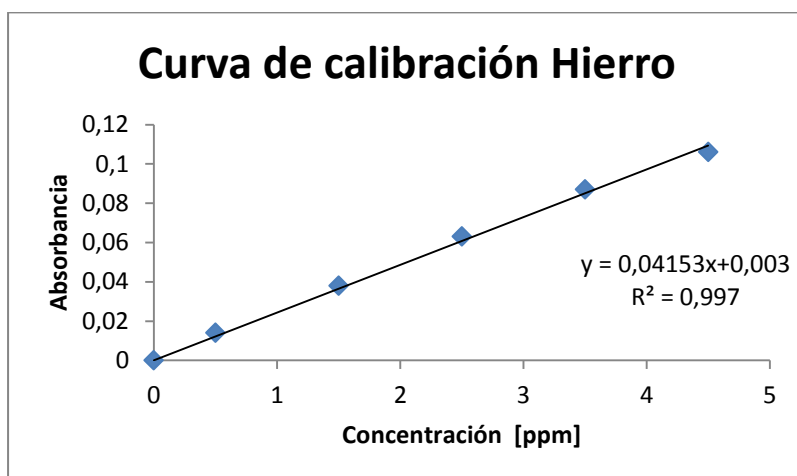
6.2.1 Calcinación

Al calcinar la Diatomita, se buscó eliminar impurezas orgánicas y el agua presente en la muestra; se observó un cambio de coloración de amarillo tenue a un naranja intenso.

6.2.2 Lixiviación

Al realizar 15 digestiones y realizar los análisis de hierro por absorción atómica se partió de la siguiente curva de calibración. (**Figura 7**).

Figura 7 Curva de calibración para el hierro obtenida por Absorción Atómica



Grafica realizada en software Microsoft Excel 2007

Al observar la curva de calibración, el factor de correlación es alto ($r^2 = 0,997$), lo que indica que el método es confiable.

Para efectos de cálculos no se tendrá en cuenta el valor del punto de corte de la ecuación, ya que este representa la desviación estándar producida por el equipo y se traduce en un error de $\pm 0,003$, y el valor de la pendiente hace referencia al valor de la absorptividad. En la **Tabla 4** se muestra el porcentaje de extracción de hierro en peso/ volumen y la cantidad de hierro extraído en partes por millón.

Tabla 4. Valores de concentración de Hierro registrados para las 15 muestras con su porcentaje de extracción de Hierro.

| Nombre de la muestra | Combinación de ácidos usada | [] ppm | %p/v de extracción de Hierro |
|----------------------|--|---------|------------------------------|
| SLSM 0 | H ₂ O ₂ 2% - HCl 4% | 1172,95 | 50,31 |
| SLSM 1 | HNO ₃ 2% | 5,82 | 0,25 |
| SLSM 2 | H ₂ SO ₄ 2% | 19,34 | 0,83 |
| SLSM 3 | H ₂ O ₂ 2% - HCl 4%, HNO ₃ 2% | 1193,93 | 51,22 |
| SLSM 4 | H ₂ SO ₄ 2%, HNO ₃ 2% | 157,57 | 6,76 |
| SLSM 5 | HNO ₃ 2%, H ₂ SO ₄ 2% | 402,33 | 17,22 |
| SLSM 6 | HNO ₃ 2%, H ₂ O ₂ 2% - HCl 4% | 1592,53 | 68,32 |
| SLSM 7 | H ₂ SO ₄ 2%, H ₂ O ₂ 2% - HCl 4% | 865,26 | 37,12 |

| | | | |
|----------------|--|---------|-------|
| SLSM 8 | H ₂ SO ₄ 2%, HNO ₃ 2%, H ₂ O ₂ 2% - HCl 4% | 1736,12 | 74,48 |
| SLSM 9 | H ₂ SO ₄ 2%, H ₂ O ₂ 2% - HCl 4%, HNO ₃ 2% | 1237,99 | 53,11 |
| SLSM 10 | H ₂ O ₂ 2% - HCl 4%, H ₂ SO ₄ 2% | 1223,77 | 52,50 |
| SLSM 11 | H ₂ O ₂ 2%p/v - HCl 4%p/v, HNO ₃ 2%p/v, H ₂ SO ₄ 2%p/v | 1434,96 | 61,56 |
| SLSM 12 | H ₂ O ₂ 2%p/v - HCl 4%p/v, H ₂ SO ₄ 2%p/v, HNO ₃ 2%p/v | 1267,13 | 54,36 |
| SLSM 13 | HNO ₃ 2%p/v, H ₂ SO ₄ 2%p/v, H ₂ O ₂ 2%p/v -HCl 4%p/v | 2213,75 | 94,97 |
| SLSM 14 | HNO ₃ 2%p/v, H ₂ O ₂ 2% - HCl 4%p/v, H ₂ SO ₄ 2%p/v | 1227,27 | 52,65 |

Se realizó el siguiente cálculo para hallar el porcentaje de hierro extraído tomando 2g de muestra

Ejemplo Muestra SLSM 0

Como se mencionó antes, para la realización de los cálculos el punto de corte no fue tomado en cuenta debido a que este valor es apreciablemente diferente de cero; donde x es la concentración en ppm correspondiente al valor de absorbancia reportado por el equipo.

$$y = 0,04153x$$

$$Fe = 3,1302ppm$$

Para hallar el porcentaje de hierro en los 2g de muestra inicial se partió de los resultados reportados en la **Tabla 3** de FRX; se realizó el siguiente análisis dimensional:

$$2g \text{ Muestra} * \frac{3,19\% Fe_2O_3}{100g} * \frac{111,68g Fe}{159,68g Fe_2O_3} * \frac{1000mg}{0,02L} = 2331ppm$$

Se toma este valor como la concentración total correspondiente al 100% de hierro presente en la muestra y cada una de las concentraciones da el porcentaje de extracción de hierro así para el caso de la muestra **SLSM 0**:

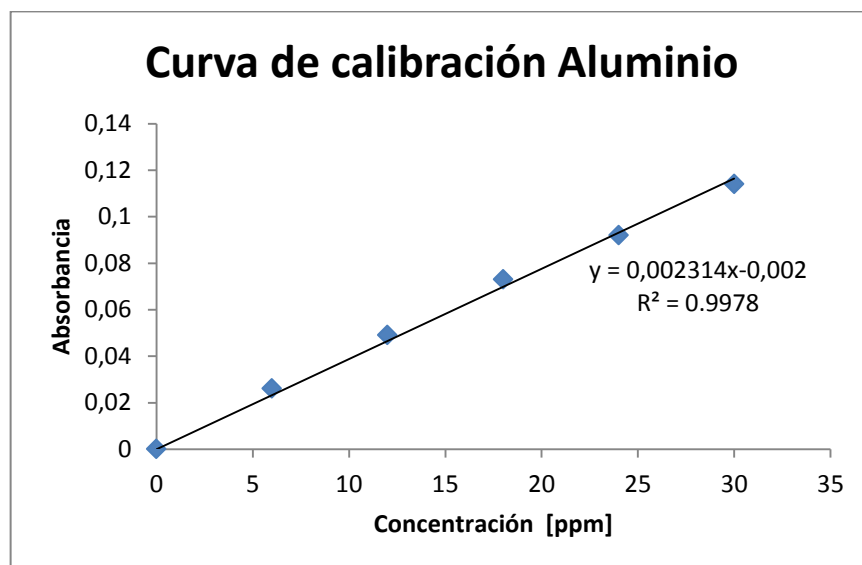
$$\% \text{ extracción de Fe} = \frac{1122,76\text{ppm} * 100\%}{2331\text{ppm}} = 50,32\% \text{ de Fe extraído}$$

Con los resultados obtenidos fue posible determinar la mejor solución extractora de hierro, correspondiendo al tratamiento realizado a la muestra **SLSM 13** con la combinación de ácidos es su orden HNO₃ 2%p/v, H₂SO₄ 2%p/v, H₂O₂ 2%p/v -HCl 4%p/v, logrando porcentajes de extracción de 94,77% p/v para el hierro.

Aluminio

En la **Figura 8** se muestra la curva de calibración del aluminio en la que se observa un alto coeficiente de correlación ($r^2 = 0,9978$), indicando que el método continua siendo altamente confiable.

Figura 8 Curva de calibración para el aluminio



Grafica realizada en software Microsoft Excel 2007

Se realizó la medición de las 15 soluciones resultantes de la filtración, los resultados obtenidos de los porcentajes de extracción se muestran en la **Tabla 5**.

Tabla 5 Valores de concentración en ppm de Aluminio registrados para las 15 muestras con sus respectivos porcentajes de extracción

| Nombre de la muestra | Combinación de ácidos usada | [] ppm | %p/v de extracción de Aluminio |
|----------------------|---|---------|--------------------------------|
| SLSM 0 | H ₂ O ₂ 2% - HCl 4% | 5062,5 | 45 |
| SLSM 1 | HNO ₃ 2% | 349,87 | 3,11 |
| SLSM 2 | H ₂ SO ₄ 2% | 133,87 | 1,19 |
| SLSM 3 | H ₂ O ₂ 2% - HCl 4%, HNO ₃ 2% | 5520,37 | 49,07 |
| SLSM 4 | H ₂ SO ₄ 2%, HNO ₃ 2% | 1266,75 | 11,26 |
| SLSM 5 | HNO ₃ 2%, H ₂ SO ₄ 2% | 686,25 | 6,1 |
| SLSM 6 | HNO ₃ 2%, H ₂ O ₂ 2% - HCl 4% | 7908,75 | 70,3 |
| SLSM 7 | H ₂ SO ₄ 2%, H ₂ O ₂ 2% - HCl 4% | 8548,87 | 75,99 |
| SLSM 8 | H ₂ SO ₄ 2%, HNO ₃ 2%, H ₂ O ₂ 2% - HCl 4% | 6464,25 | 57,46 |
| SLSM 9 | H ₂ SO ₄ 2%, H ₂ O ₂ 2% - HCl 4%, HNO ₃ 2% | 7240,50 | 64,36 |
| SLSM 10 | H ₂ O ₂ 2% - HCl 4%, H ₂ SO ₄ 2% | 6580,12 | 58,49 |
| SLSM 11 | H ₂ O ₂ 2%p/v - HCl 4%p/v, HNO ₃ 2%p/v, H ₂ SO ₄ 2%p/v | 9000,00 | 80,00 |
| SLSM 12 | H ₂ O ₂ 2%p/v - HCl 4%p/v, H ₂ SO ₄ 2%p/v, HNO ₃ 2%p/v | 5796,00 | 51,52 |
| SLSM 13 | HNO ₃ 2%p/v, H ₂ SO ₄ 2%p/v, H ₂ O ₂ 2%p/v - HCl 4%p/v | 6288,75 | 55,90 |
| SLSM 14 | HNO ₃ 2%p/v, H ₂ O ₂ 2% - HCl 4%p/v, H ₂ SO ₄ 2%p/v | 8110,12 | 72,09 |

A los datos obtenidos en la **Tabla 5**, se les realizó el análisis dimensional, para hallar el porcentaje de aluminio en cada una de las 15 muestras, usando el mismo procedimiento realizado para los cálculos del hierro. Los resultados son mostrados en la **Tabla 4**.

Como se observan en las **Tablas 4 y 5** los porcentajes varían en un rango de [0,95 a 95,00%] para el Hierro y [1,00 a 80,00%] para el aluminio; el criterio usado en la elección de la secuencia de la digestión ácida fue la que mayor porcentaje de aluminio logró retirar (impureza en mayor porcentaje), aunque también se tuvo en cuenta el porcentaje de hierro retirado. Se seleccionó como tratamiento de lixiviación ácida el realizado a la muestra **SLSM 11** el cual tenía como secuencia de ácidos lixiviantes (H_2O_2 2%p/v - HCl 4%p/v, HNO_3 2%p/v, H_2SO_4 2%p/v) logrando porcentajes de extracción de 80,00% p/v para aluminio y de 61,56% p/v para el hierro.

Las interacciones entre los ácidos lixiviantes y los cationes extraídos son explicadas por medio de la teoría de los ácidos y bases blandas y duras; en la cual un ácido blando reacciona más rápido y forma enlaces más fuertes con bases blandas, mientras que los ácidos duros reaccionan más rápido y forman enlaces más fuertes con bases duras.

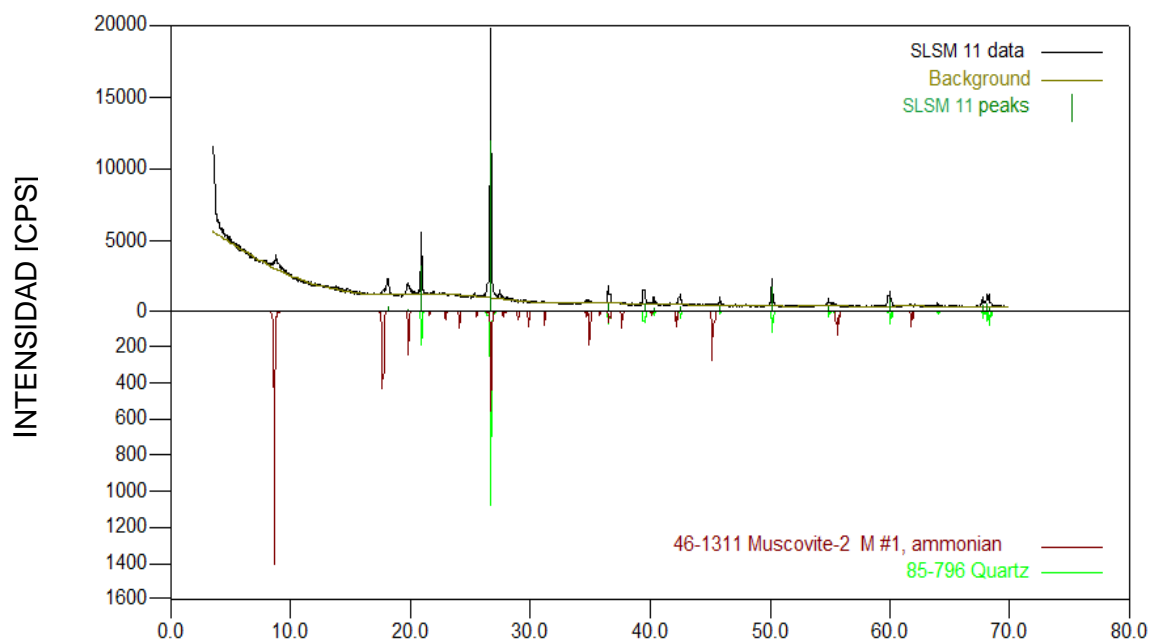
Analizando la dureza y blandura de los ácidos lixiviantes usados, se observa que el ion cloruro es un anión muy duro, el ion nitrato es de dureza media y el anión sulfuro es blando; la secuencia de los ácidos fue elegida de manera tal que pudiese barrer la mayor cantidad de cationes contaminantes de la Diatomita. Al interaccionar un ácido blando (fácilmente polarizable) con una base dura (posee una nube difícil de distorsionar); dará lugar a la formación de una sal soluble en agua.

El ion Al^{3+} posee un radio catiónico ($0,45\text{\AA}$) menor que el de Fe^{3+} ($0,64\text{\AA}$), se considera menos blando, y da lugar a la formación de una sal menos soluble en agua que la sal formada por el catión Fe^{3+} .

El catión Fe^{3+} es de dureza intermedia por ende al realizar el proceso de digestión ácida, el ion cloruro retira mayor cantidad de impurezas, aunque no todas, por ser un anión de dureza alta.

Se realizó un análisis por DRXP a la muestra resultante **SLSM 11** después de ser sometida al tratamiento de lixiviación, encontrándose dos fases: *Moscovita* con tarjeta PDF 46-1311 y *Cuarzo* con tarjeta PDF 85-796 (**Figura 9**).

Figura 9 Perfil de DRXP de la Diatomita después de la lixiviación



Aunque se observa que se eliminó gran cantidad de impurezas principalmente hierro y aluminio, la aparición de la fase *Moscovita* evidencia que el aluminio no fue retirado en su totalidad del material, además la presencia de la fase de *Cuarzo* confirma que el silicio sigue presente en la muestra después del proceso de lixiviación.

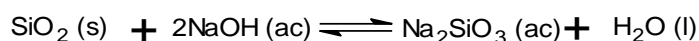
Mediante un análisis de FRX (**Tabla 6**) se observó un aumento de la cantidad de silicio, y una notable disminución de las impurezas en el material después del tratamiento de lixiviación, confirmando el resultado obtenido por DRXP.

Tabla 6. FRX de la diatomita donde se compara el antes y después de la calcinación

| Analito | Diatomita Natural | | Diatomita Modificada | |
|--------------------------------|-------------------|----------|----------------------|----------|
| | [%] | σ | [%] | σ |
| SiO ₂ | 71,853 | 0,018 | 85,079 | 0,124 |
| Al ₂ O ₃ | 21,264 | 0,084 | 10,785 | 0,062 |
| Fe ₂ O ₃ | 3,191 | 0,008 | 1,514 | 0,006 |
| K ₂ O | 1,749 | 0,012 | 1,399 | 0,011 |
| TiO ₂ | 0,772 | 0,008 | 0,992 | 0,010 |
| CaO | 0,483 | 0,007 | 0,088 | 0,007 |
| MgO | 0,438 | 0,046 | 0,058 | 0,004 |
| SO ₃ | 0,148 | 0,006 | 0,035 | 0,004 |
| V ₂ O ₅ | 0,031 | 0,004 | 0,017 | 0,000 |
| CuO | 0,019 | 0,001 | 0,015 | 0,001 |
| ZrO ₂ | 0,017 | 0,000 | 0,005 | 0,000 |
| MnO | 0,010 | 0,002 | 0,004 | 0,001 |
| ZnO | 0,010 | 0,001 | 0,003 | 0,001 |
| RbO ₂ | 0,006 | 0,000 | 0,002 | 0,000 |
| SrO | 0,006 | 0,000 | 0,002 | 0,000 |
| PbO | 0,003 | 0,001 | 0,002 | 0,001 |

6.2.3 Solubilización de Silicio

La solubilización del silicio presente en el sólido **SLSM 11** se realizó bajo condiciones estequiométricas siguiendo la **Reacción 2**.



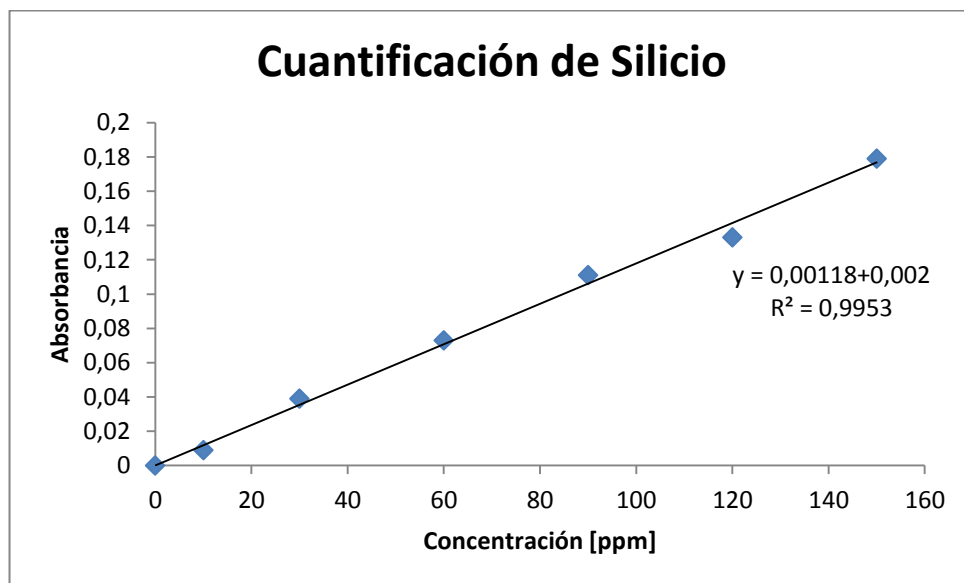
Reacción 2 Extracción de silicato a partir de la Diatomita

Se obtuvo una solución de aspecto opaco y viscoso de densidad 1,27g/mL. Comparando la densidad medida por medio de un picnómetro de la solución obtenida con el reactivo comercial puro marca MERCK (ANEXO A) en el cual se reporta un valor para la densidad de 1,35g/ml; se encontró que la diferencia entre estos dos valores estaba asociada al factor de corrección de temperatura, puesto

que al ser aplicado, la densidad registrada variaba muy poco respecto a la reportada corroborando la identidad de la solución obtenida.

La concentración obtenida para la solución de silicato fue de 6544,67ppm. La curva de calibración se muestra a continuación en la **Figura 10**.

Figura 10 Curva de calibración de cuantificación de Silicio

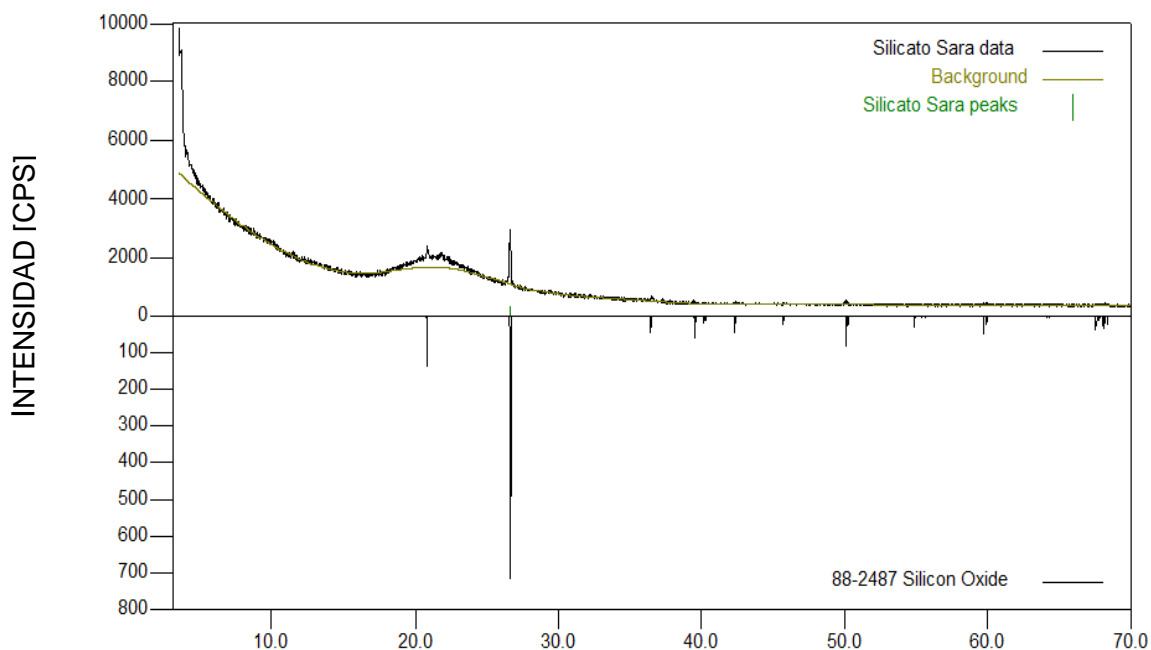


Grafica realizada en software Microsoft Excel 2007

El coeficiente de correlación calculado para la curva de calibración es 0,9953 lo que indica linealidad y un alto grado de confiabilidad del método.

Al exponer la solución de silicato de sodio a calentamiento continuo hasta llegar a sequedad, se obtuvo un sólido de color blanco, el cual fue sometido a un análisis por DRXP (**Figura 11**), encontrándose una única fase correspondiente a *Cuarzo* con tarjeta PDF 88-2487 y la presencia de SiO_2 , amorfo caracterizado por el lomo que se observa alrededor de 19° de 2θ asociado con la presencia de óxido de silicio, evidenciando la reversibilidad de la **Reacción 2**.

Figura 11 Sólido resultante después de llevar el silicato de sodio a sequedad



6.3 ALUMINIO POST-CONSUMO

6.3.1 Tratamiento inicial a la materia prima.

El lavado se efectuó para asegurar que las anillas de aluminio estuvieran totalmente libres de impurezas y colorantes que pudieran reaccionar de una manera no deseada.

Al realizar el choque térmico se buscó no dejar que el reordenamiento ocurriera generando amorficidad y buscando formación del producto esperado bajo la **Reacción 1**.

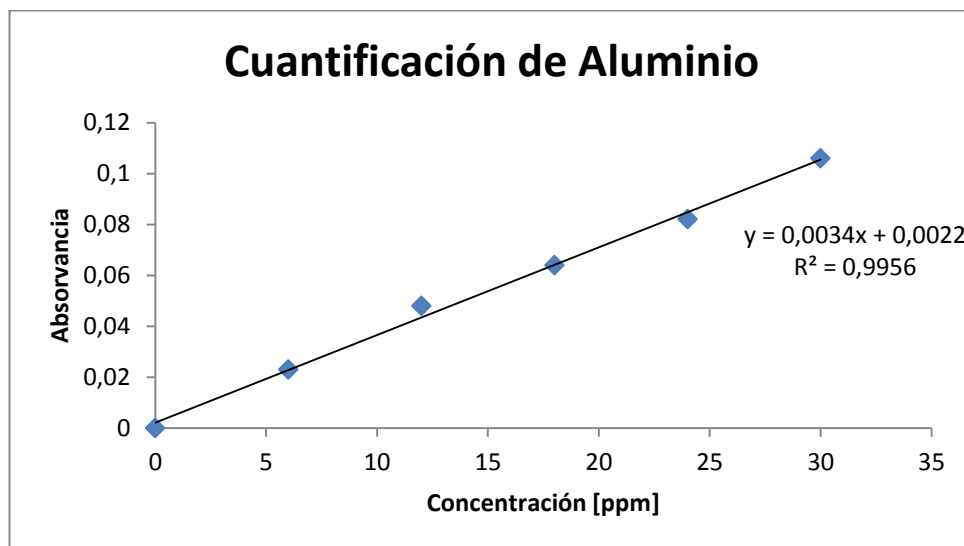
6.3.2 Solubilización de Aluminio

Las anillas son solubilizadas agregando una cantidad de hidróxido de sodio 3M siguiendo la reacción estequiométrica mostrada en la **Reacción 1**.

Como producto de reacción se obtuvo un líquido de color grisáceo, el cual fue sometido a filtración, el producto líquido después de filtrar era transparente y fue denominado oxohidróxido de aluminio; el cual se cuantificó por Absorción Atómica

obteniéndose una concentración de **45382,5ppm**; la curva de calibración empleada se muestra en la **Figura 12**.

Figura 12 Cuantificación de Aluminio después de la solubilización de la anillas de latas de bebidas



Gráfica realizada en software Microsoft Excel 2007

6.4 SÍNTESIS DE LA ZEOLITA

6.4.1 Ensayos preliminares

El primer ensayo denominado ensayo fusión, se realizó forzando a reaccionar la diatomita calcinada con hidróxido de sodio y oxohidróxido de aluminio bajo condiciones para preparar una zeolita LTA; los cálculos realizados son mostrados a continuación:

Partiendo de la FRX de la diatomita sin tratamiento de lixiviación se hallaron las moles de Silicio presentes en la muestra

$$4gDiatomita * \frac{71,9g SiO_2}{100g diatomita} * \frac{1molSiO_2}{60,08gSiO_2} * \frac{1mol Si}{1mol SiO_2} = 0,04786mol de Si$$

Seguidamente las moles de Aluminio

$$4g \text{Diatomita} * \frac{14,6g \text{Al}_2\text{O}_3}{100g \text{ diatomita}} * \frac{1mol \text{Al}_2\text{O}_3}{102g \text{Al}_2\text{O}_3} * \frac{2mol \text{Al}}{1mol \text{Al}_2\text{O}_3} = 0,01145mol \text{ de Al}$$

Una vez establecidas las moles de aluminio presentes en la muestra de diatomita, se agregaron las moles necesarias para conservar la relación estequiométrica Si/Al de 1

$$0,04786 - 0,01145 = 0,03641 \text{ moles de Al a agregar}$$

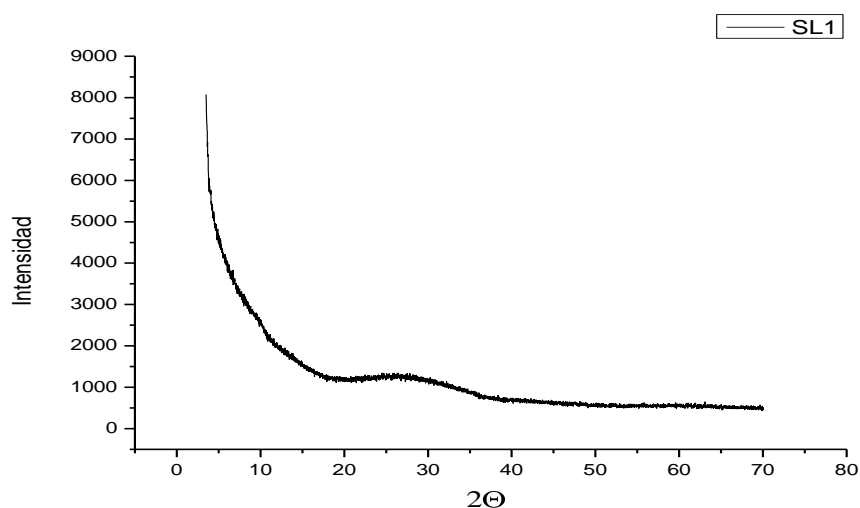
Una vez conocida la concentración del oxohidróxido de aluminio, se determinó el volumen en mL a adicionar para mantener la relación requerida para la zeolita LTA.

$$0,03641mol \text{ Al} * \frac{27g \text{Al}}{1mol} * \frac{1000mg \text{ Al}}{1g \text{ Al}} * \frac{1000mL \text{ sln Al}}{45382,5mg \text{ Al}}$$

$$= 21,66ml \text{ de sln de oxohidroxido de Aluminio}$$

Una vez finalizada la síntesis, el sólido obtenido se analizó por DRXP (**Figura 13**). No se observó ninguna fase de la zeolita LTA, formándose un sólido amorfo, esto fue indicativo de que no era posible la formación de la zeolita LTA bajo estas condiciones.

Figura 13 Perfil de DRXP de la muestra SL 1

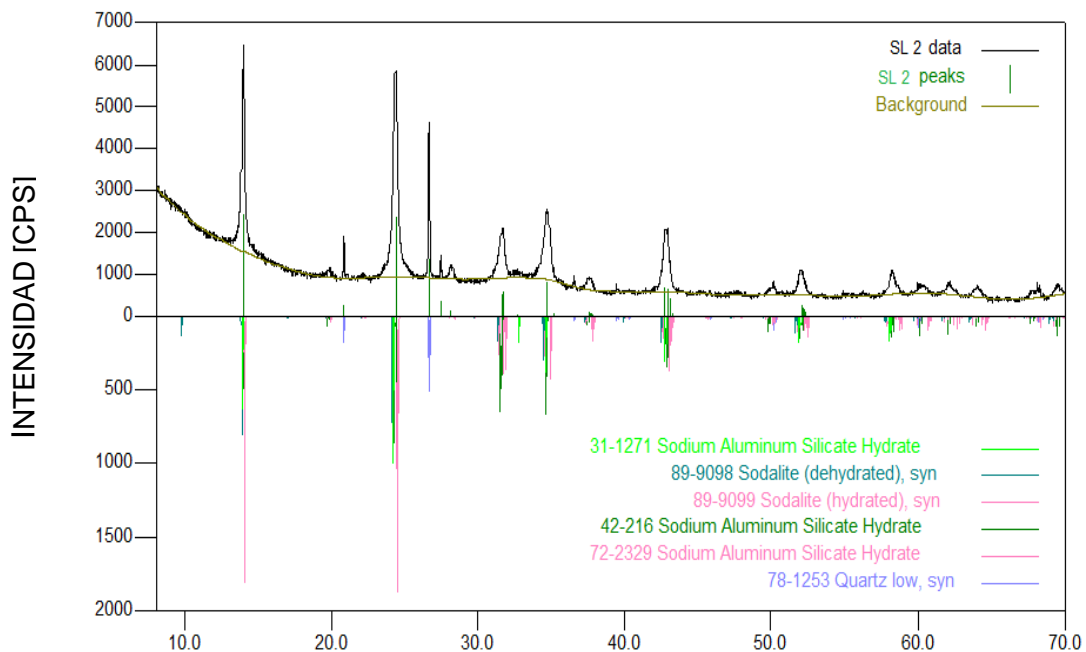


Gráfica realizada con el software Origin 8,5

Basados en el resultado anterior se procedió a seguir una nueva ruta de síntesis reconstruyendo el sólido **SL1**, promoviendo la formación de material zeolítico bajo condiciones hidrotérmicas

El sólido resultante **SL 2** se analizó por DRXP obteniendo el perfil que se muestra en la **Figura 14**, en él, se observa la presencia de dos fases de zeolitas tipo LTA con diferente grado de hidratación, las cuales se identificaron como: Aluminosilicatos de sodio con formula molecular condensada $\text{Na}_6[\text{Al Si O}_4]_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ con tarjeta PDF 42-216, un aluminosilicato menos hidratado con formula molecular $1,08 \text{ Na}_2\text{O}[\text{Al}_2\text{O}_3]_{1,68} \text{ SiO}_2 \cdot 1,8 \text{ H}_2\text{O}$ con tarjeta PDF 31-1271. Además se observó la formación de otras dos fases de zeolitas tipo sodalita con diverso grado de hidratación y se identificaron como; $\text{Na}_{7,6}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{CO}_3)_{0,93}(\text{H}_2\text{O})_{2,93}$ con tarjeta PDF 89-9099, y $\text{Na}_{7,88}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{CO}_3)_{0,93}$ con tarjeta PDF 89-9098

Figura 14 Perfil de DRXP de la muestra **SL 2**



Al termino del ensayo de reconstrucción se puede afirmar que la zeolita LTA se obtiene con estas condiciones, pero debido a la presencia de los cationes contaminantes en la diatomita, no se puede controlar la pureza de la misma, ya

que se pueden evidenciar otras fases como la sodalita, además el material sintetizado contiene baja cristalinidad.

Variación de los tiempos de envejecimiento en la síntesis de la zeolita LTA a partir de los precursores obtenidos

El proceso de síntesis de zeolitas LTA consta de varias etapas: La preparación del gel de síntesis, es la primera etapa en la cual se ponen en contacto los precursores anteriormente preparados en agitación continua; la segunda etapa denominada tiempo de envejecimiento, es el tiempo desde que los precursores son mezclados hasta el momento en el que inicia el crecimiento del cristalito y es en esta etapa donde el gel define el tipo de zeolita que se formará, debido a la acomodación estructural, la tercera etapa es la cristalización en la que se da el crecimiento y formación de los cristales y se divide en 2 fases diferentes: nucleación y crecimiento de cristales. **(Delgado F. , 2009)**

Con el fin de elegir el tiempo de envejecimiento adecuado para la síntesis, se procedió a realizar la síntesis de las zeolitas variando dicho parámetro en 0, 3, 6, 9 y 12h. La **Figura 15** muestra la secuencia de los diferentes perfiles obtenidos de los productos de síntesis que fue realizada variando el parámetro del tiempo de envejecimiento, en conjunto se observan 7 fases mostradas en la **Tabla 7**.

Figura 15. Comparación de los perfiles de DRXP con variación en los tiempos de envejecimiento

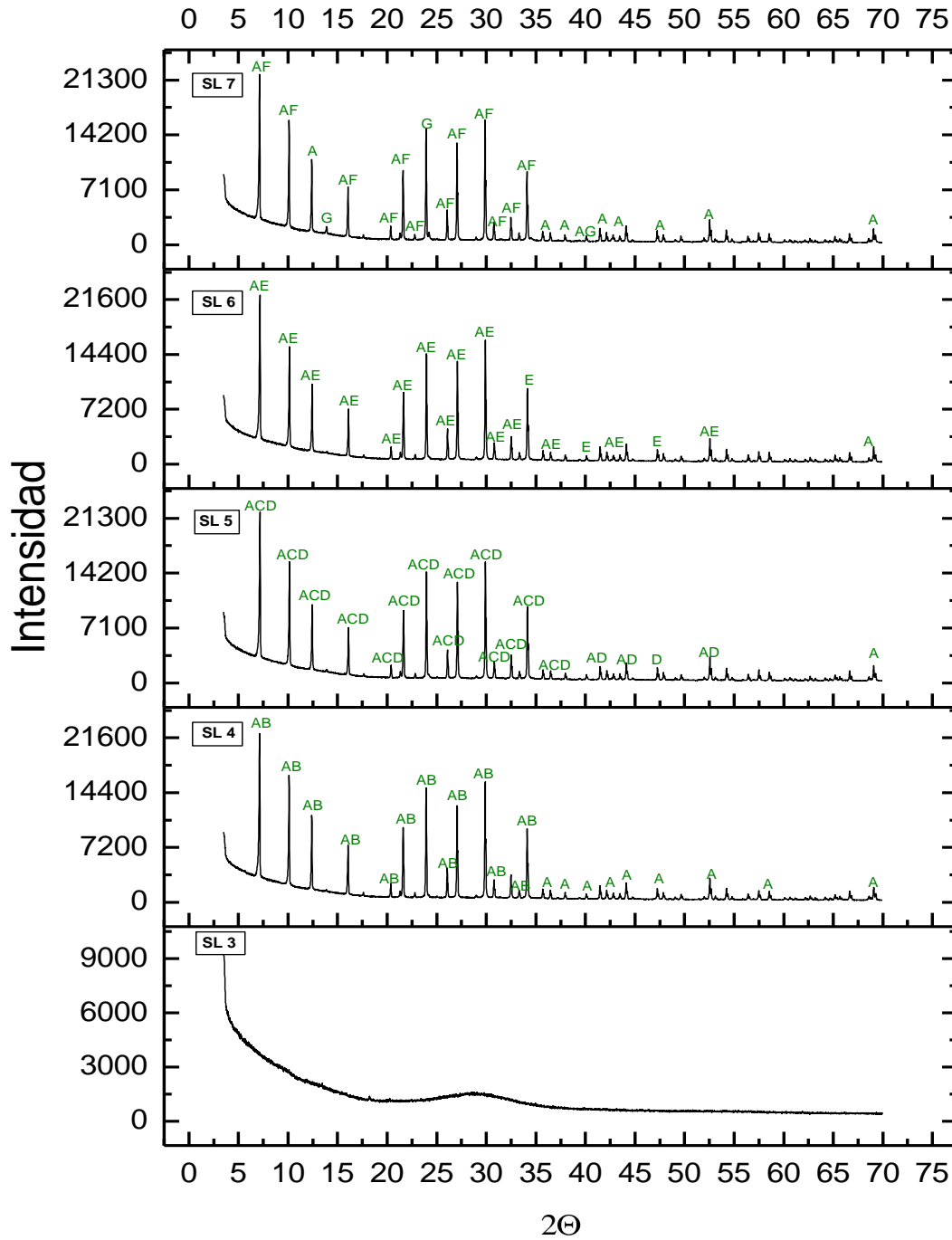


Tabla 7 Codificación de las fases encontradas en los perfiles de DRXP de las zeolitas con diferentes tiempos de envejecimientos

| Muestra | A | B | C | D | E | F | G |
|---------|---|---|---|---|---|---|---|
| SL 4 | X | X | | | | | |
| SL 5 | X | | X | X | | | |
| SL 6 | X | | | | X | | |
| SL 7 | X | | | | | X | X |

Donde:

A: Fase $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384} \cdot 2,16\text{H}_2\text{O}$ con tarjeta PDF 39-222

B: Fase $\text{Na}_{94,75}(\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384})(\text{H}_2\text{O})_{39,17}$ con tarjeta PDF 89-8015

C: Fase $\text{Na}_{92,70}(\text{Si}_{96,96}\text{Al}_{95,04}\text{O}_{384})(\text{H}_2\text{O})_{6,95}$ con tarjeta PDF 89-5421

D: Fase $\text{Na}_{92,71}(\text{Si}_{96,96}\text{Al}_{95,04}\text{O}_{384})(\text{H}_2\text{O})_{44,5}$ con tarjeta PDF 89-5422

E: Fase $\text{Na}_{12}(\text{AlSiO}_4)_{12}$ con tarjeta PDF 71-370

F: Fase NaAlSiO_4 con tarjeta PDF 71-784

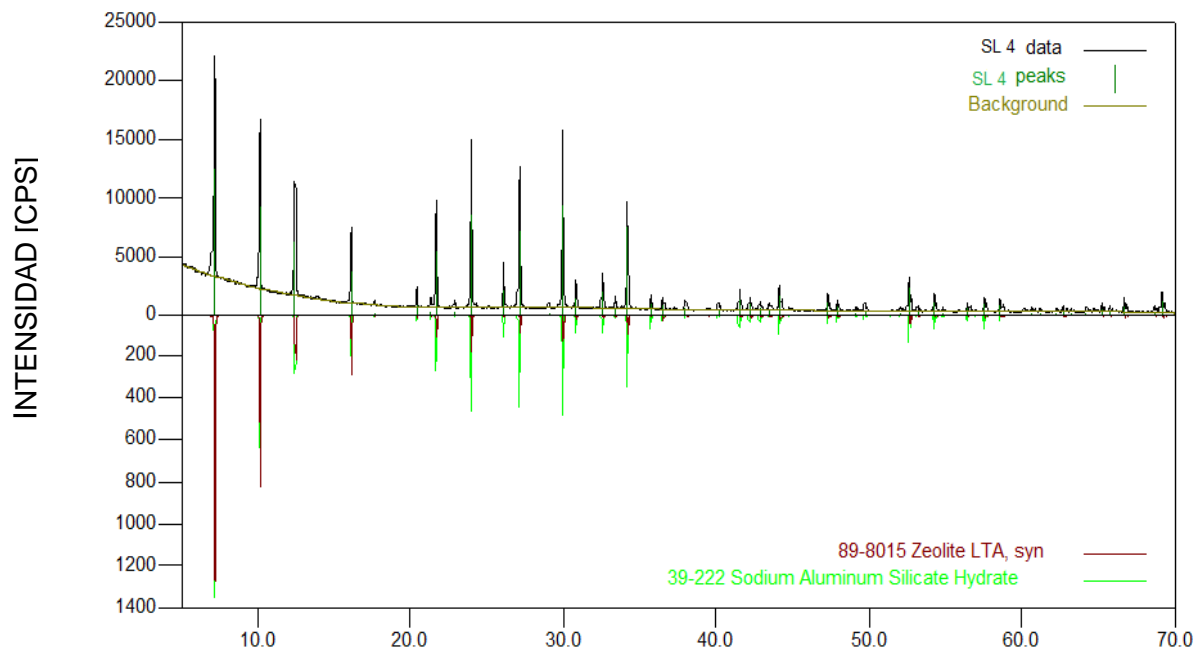
G: Fase $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{NO}_3)_2$ con tarjeta PDF 50-248

De lo anterior se infiere que hay una fase que se mantiene constante durante los diferentes tiempos de envejecimiento analizados; esta fase pertenece a un aluminosilicato de sodio hidratado de relación 1:1, correspondiente al producto deseado zeolita LTA.

A medida que se aumentó el tiempo de envejecimiento, cambió el modo de hidratación interna de la zeolita y en los casos en los que se observan 3 fases fueron atribuidos a una posible falta de velocidad de agitación; siendo este un factor muy importante en la generación de la homogeneidad del crudo de reacción.

El mejor tiempo de envejecimiento fue el de 3h, debido a que en este tiempo se obtuvo una buena cristalinidad; además un aumento del tiempo de envejecimiento puede promover la presencia de otras fases zeolíticas (**Figura 16**).

Figura 16 Perfil de DRXP de zeolita sintetizada a partir de silicato extraído de la Diatomita y aluminio post consumo (**SL 4**)

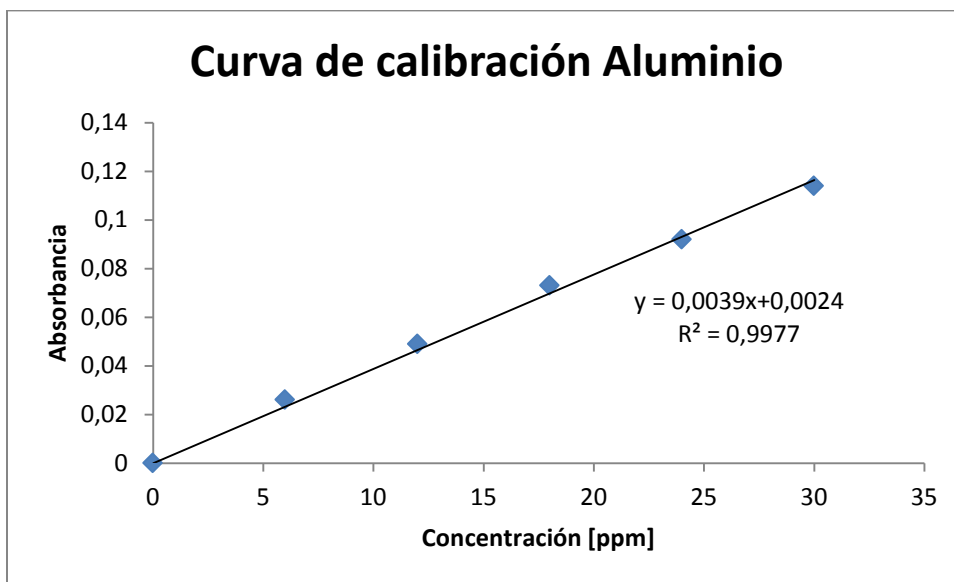


6.5 DESALUMINACIÓN DE LA ZEOLITA

Con el fin de obtener espacios estructurales en donde el níquel o cobalto pudieran ser incorporados en la zeolita, se realizó un proceso de desaluminación de la zeolita sintetizada por medio del tratamiento post-síntesis definido (Jurado, 2008) en el cual se preparan materiales desaluminizados con ácido clorhídrico de concentraciones de 0,1, 1, 3 y 5N.

La **Figura 17** muestra la curva de calibración para el aluminio y la **Tabla 8** reporta la concentración de aluminio en los filtrados obtenidos después de la síntesis.

Figura 17 Curva de calibración del aluminio para la desaluminación



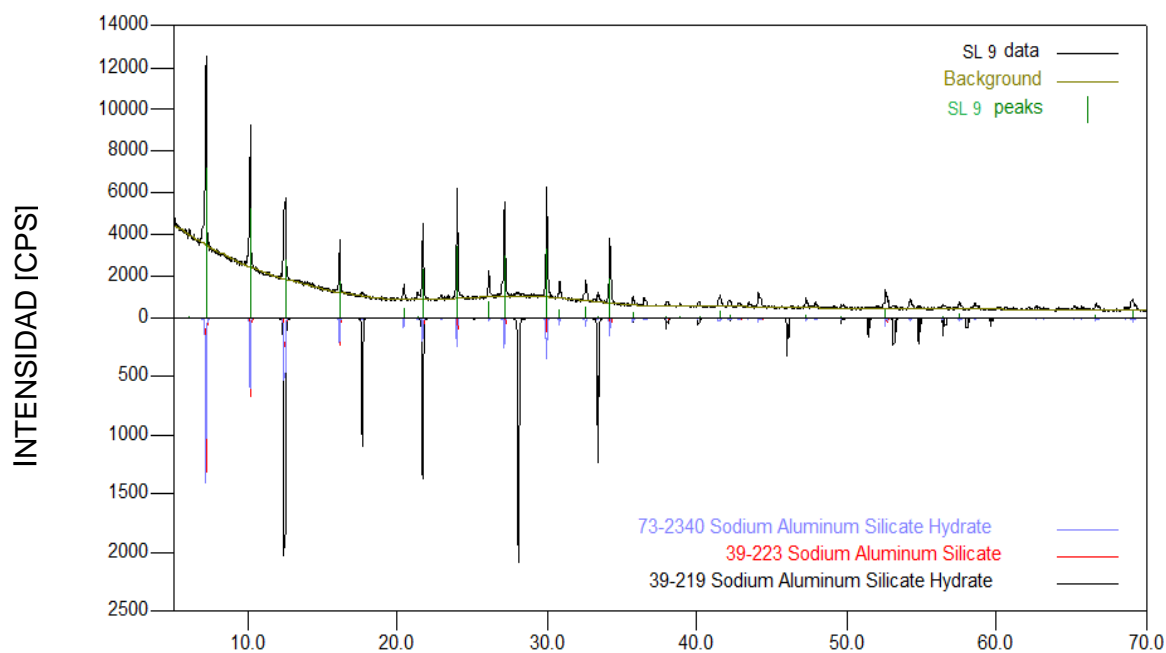
Se observa una buena confiabilidad del método debido a su coeficiente de correlación

Tabla 8 Porcentaje de aluminio extraído de la zeolita

| Nombre de la muestra | Concentración de ácido | [] ppm de Al extraído |
|----------------------|------------------------|------------------------|
| SL 9 | 0,1N | 8,90 |
| SL 10 | 1N | 14,62 |
| SL 11 | 3N | 23,18 |
| SL 12 | 5N | 38,36 |

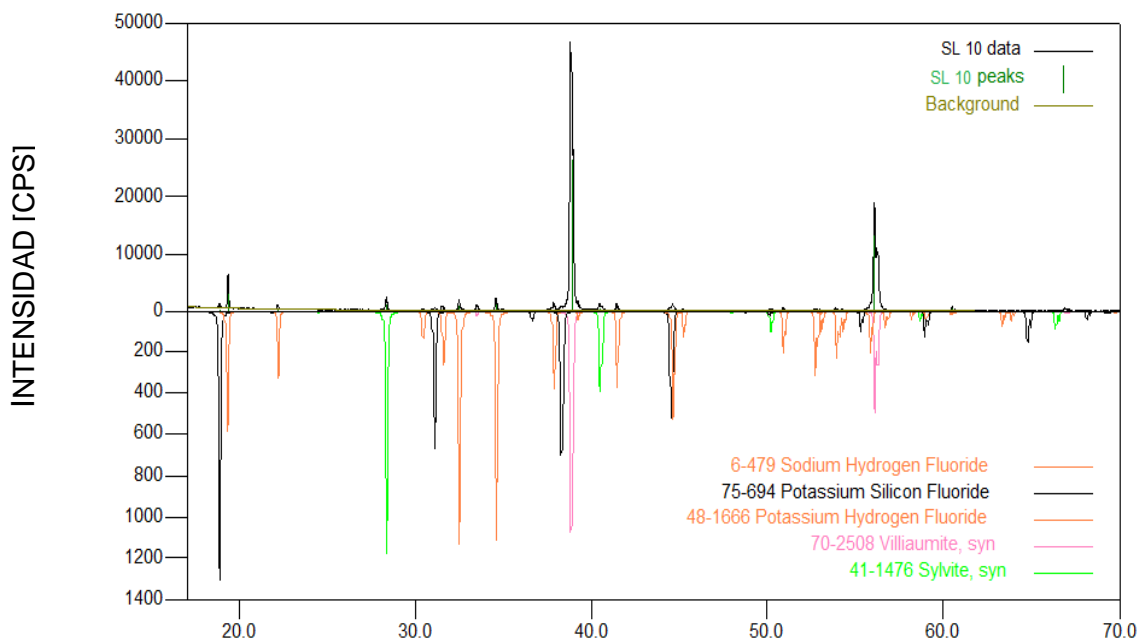
Las **Figuras 18, 19, 20 y 21** corresponden a los perfiles de DRXP de las muestras **SL 9, SL 10, SL 11 y SL 12**, (Corresponde a los sólidos generados una vez finalizado el proceso de digestión con HCl).

Figura 18 Perfil de la zeolita desaluminada con ácido clorhídrico 0,1N



Se destacan fases de la zeolita como son: Aluminosilicato de sodio hidratado con tarjeta PDF 73-2340, aluminosilicato de sodio con tarjeta PDF 39-223 y un aluminosilicato de sodio hidratado con tarjeta PDF 39-219; todas esas fases son zeolita tipo LTA, que conservan su estructura cristalina después de la digestión con el HCl.

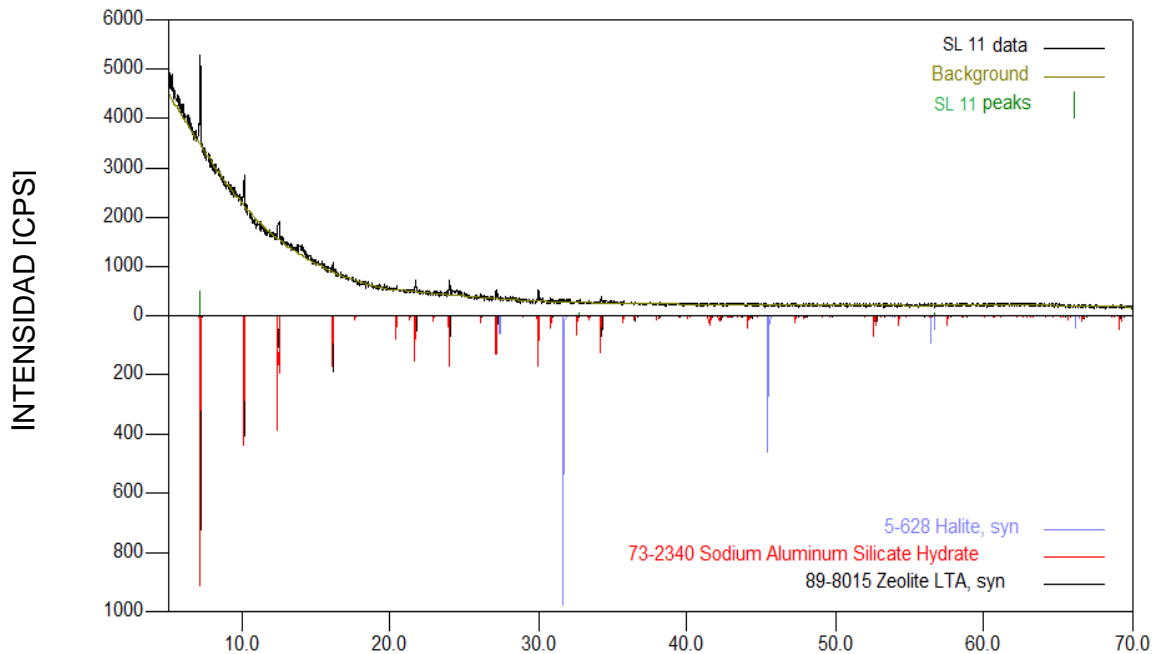
Figura 19 Perfil de la zeolita desaluminada con ácido clorhídrico 1N



En el perfil de la muestra **SL 10 (Figura 19)** se observa la pérdida de la estructura de la zeolita LTA, también se pueden apreciar fases de sales secundarias debido a un mal lavado del material o posiblemente a la presencia de material zeolítico que cristaliza de esta manera, aunque no contengan los elementos descritos en las fases.

Las fases encontradas son tipo: Fluoruro de sodio hidratado con tarjeta PDF 6-479, Fluoruro de potasio silicio con tarjeta PDF 75-694, Fluoruro de potasio hidratado con tarjeta PDF 48-1686, Silvita con tarjeta PDF 41-1476 y la Villiaumita con tarjeta PDF 70-2508.

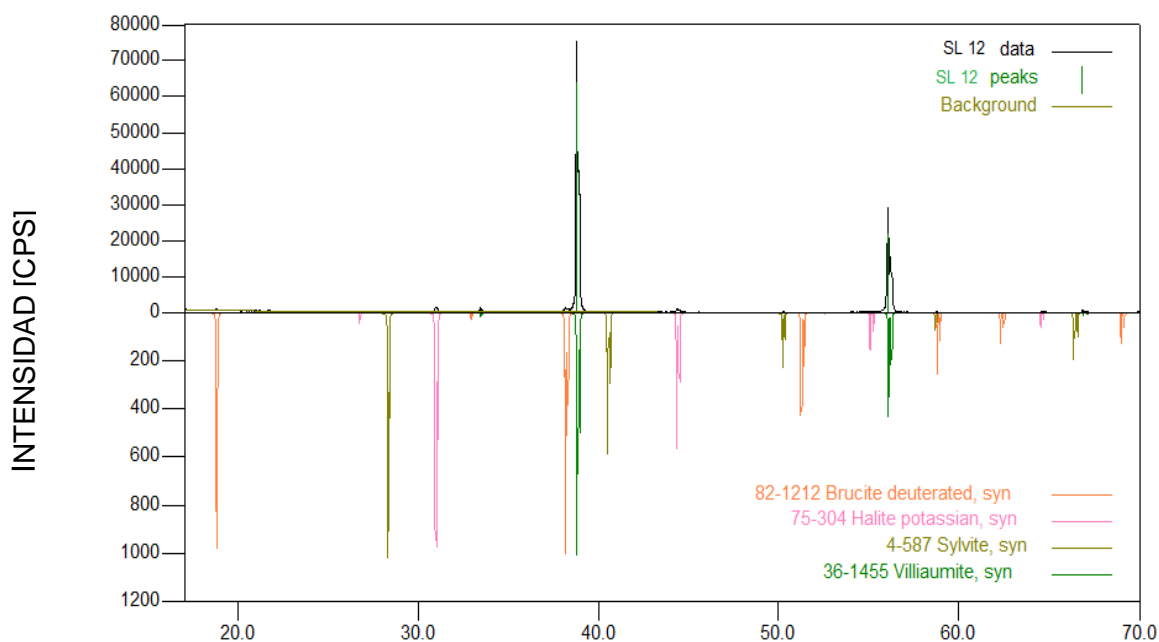
Figura 20 Perfil de la zeolita desaluminada con ácido clorhídrico 3N



El perfil de la muestra **SL 11** (**Figura 20**) muestra las fases de las zeolitas tipo LTA identificadas como aluminosilicato de sodio hidratado con tarjeta PDF 73-2340 y tarjeta PDF 89-8015. Además se aprecia una estructura tipo Halita correspondiente al NaCl generado en el proceso de desaluminación.

Se observa una baja cristalinidad del material (zeolita LTA amorfa) esto sugirió que a mayor concentración de ácido usado en el proceso de desaluminación habrá pérdida de la estructura cristalina de la zeolita debido a que en este proceso se retiran tetraedros de aluminio coordinado con cuatro oxígenos obligando al re arreglo de la estructura en este tipo de fases encontradas.

Figura 21 Perfil de la zeolita desaluminada con ácido clorhídrico 5N



Como se observa en el perfil de la muestra **SL 12 (Figura 21)** hay pérdida total de la estructura de la zeolita LTA y formación de sales con estructuras tipo: Brucita PDF 82-1212, Halita PDF 75-304, Silvita PDF 4-587 y Villaumita PDF 36-1455.

Con base en los resultados anteriormente mostrados la elección de la concentración del ácido no debe ser mayor a 1N y por tanto se eligió como tratamiento de desaluminación el ácido clorhídrico con una concentración de 0,1N; debido a la conservación de la estructura cristalina de la zeolita.

Según la fuente bibliográfica (Zhang, Smirniotis, Gangoda, & Bose, 2000) las zeolitas desaluminadas sufren desactivación cuando se utilizan en reacciones ácidas, lo que conlleva a una disminución de la actividad de los sitios ácidos

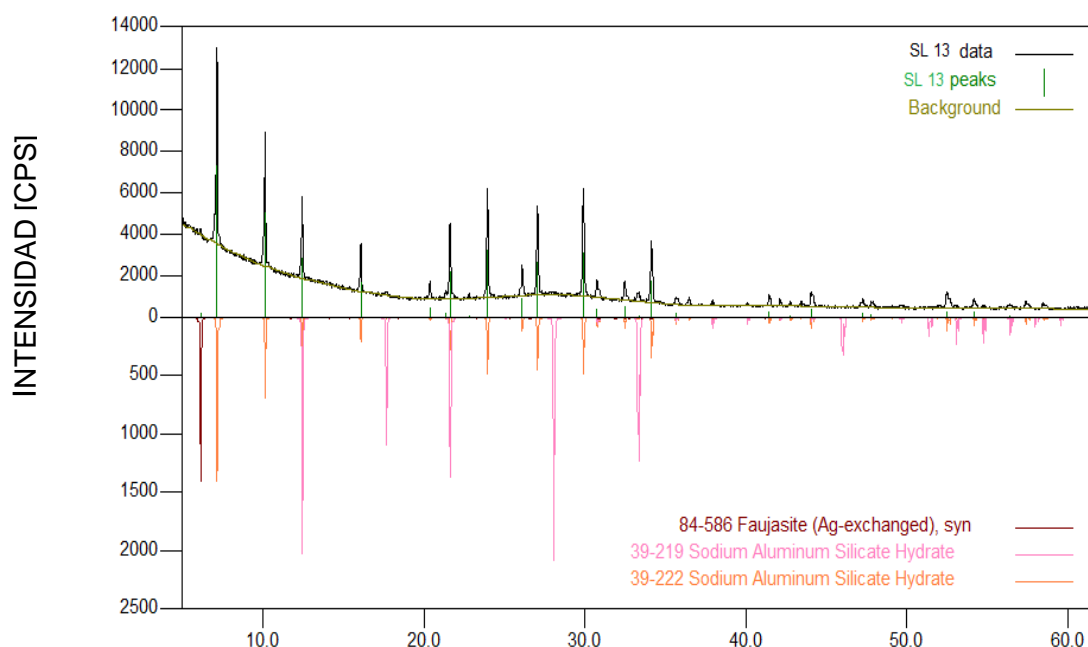
Brönsted o Lewis, por taponamiento de poros, y por aparición sobre estos sitios de radicales formados durante la reacción.

6.6 TRATAMIENTO PREVIO A LA SÍNTESIS DE LAS ZEOLITAS LTA CON NÍQUEL Y COBLATO

Se utilizó el cloruro de amonio como agente protector de los espacios estructurales generados mediante el proceso de desaluminación (Jurado, 2008). Este compuesto es un tetraedro que encaja en el hueco estructural dejado, además es liberado con facilidad como amoniaco al ser sometido a calentamiento dejando libres los huecos estructurales para incluir el níquel y cobalto.

En la **Figura 22** se muestra el análisis por DRXP del sólido **SL 13**.

Figura 22 Perfil del material con tratamiento de cloruro de amonio 0,2M



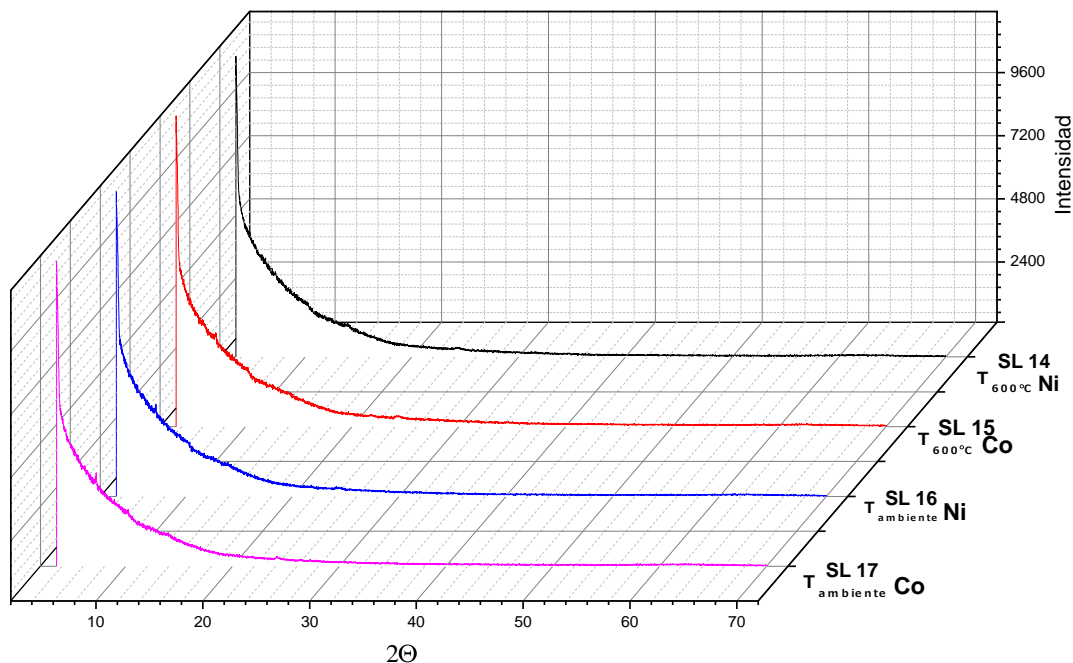
El perfil de DRXP del sólido **SL 13** (**Figura 22**) muestra la conservación de la estructura cristalina de una zeolita LTA, esto es fundamentado por la presencia de las fases aluminato de sodio hidratado de relación 1:1 Si/Al con tarjetas PDF 39-219 y 39-222 siendo esta ultima la fase que se encontró común en todas las síntesis de zeolitas. También se evidencia en pequeña proporción la presencia de

una zeolita tipo Faujasita con tarjeta PDF 84-586, posiblemente generada durante el tratamiento con amonio, indicando que este tratamiento hace que la zeolita LTA migre hacia otros tipos de zeolitas.

6.7 INCLUSIÓN DE LOS METALES

En la **Figura 23** se comparan los perfiles de DRXP de las muestras de níquel y cobalto con tratamiento térmico a 600°C (**SL 14** y **SL 15**), con las muestras de níquel y cobalto sin el tratamiento térmico (**SL 16** y **SL 17**).

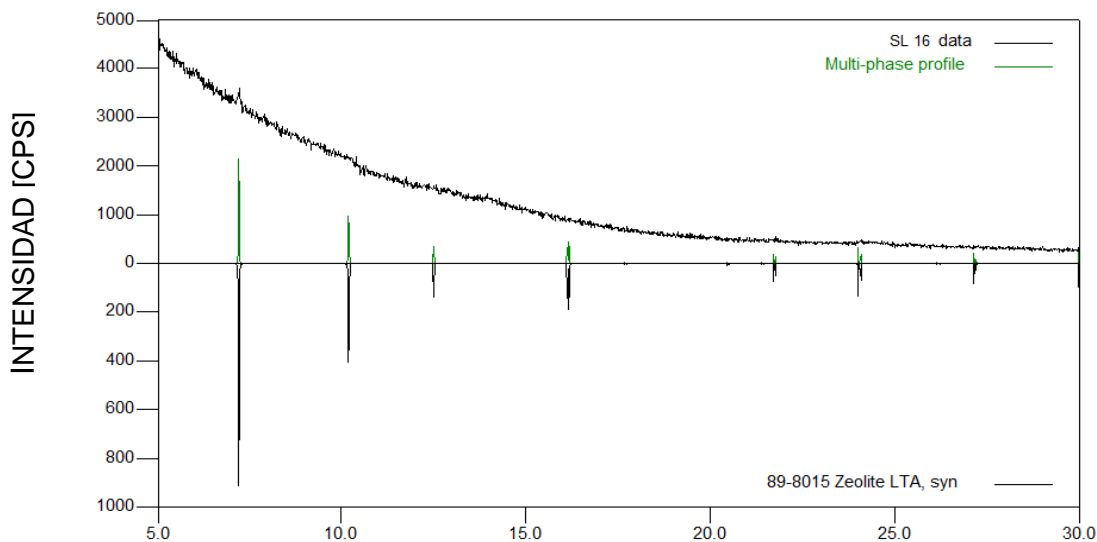
Figura 23 Comparación de los perfiles de DRXP con y sin tratamiento térmico previo.



Debido a que los perfiles DRXP de las muestras SL 14, SL 15, SL 16 y SL 17 presentan la misma tendencia, se realizó un análisis cualitativo (**Figura 24**) de la muestra **SL 16**, en el cual se observa una leve presencia de una zeolita LTA con tarjeta PDF 89-8015 y un alto grado de amorficidad, esto indica que una reconstrucción hidrotérmica del sólido podría hacer que se recuperara la

estructura cristalina, debido que al realizar este tipo de reconstrucción se puede hacer crecer los cristales que ya están definidas como una zaeolita LTA.

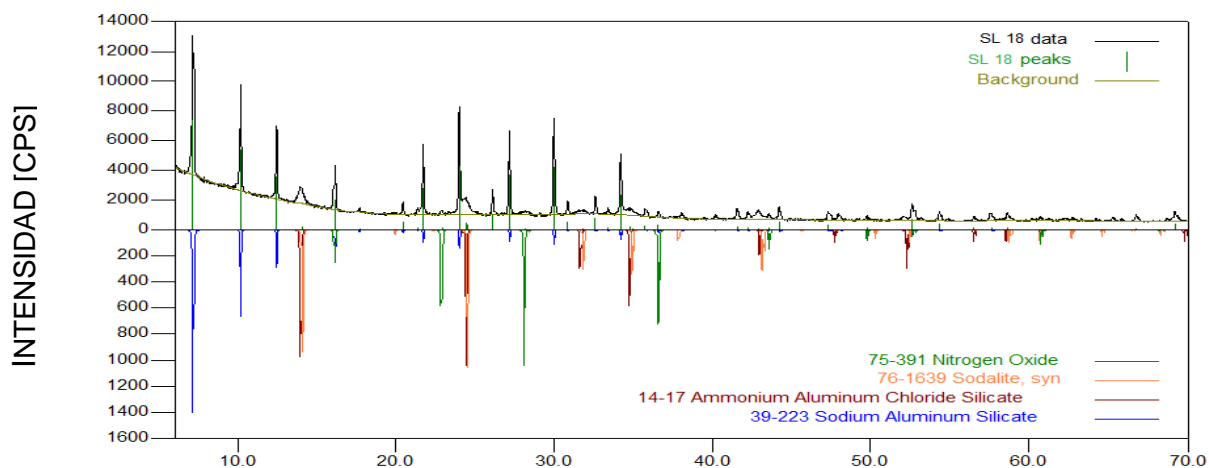
Figura 24 Perfil cualitativo del solido **SL 16**



6.8 RECONSTRUCCIÓN ALCALINA HIDROTÉRMICA

Los productos obtenidos **SL 18**, **SL 19** y **SL 20** fueron analizados por DRXP y sus perfiles son mostrados en las **Figuras 25**, **26**, **27** respectivamente.

Figura 25 Perfil de DRXP del sólido **SL 18**



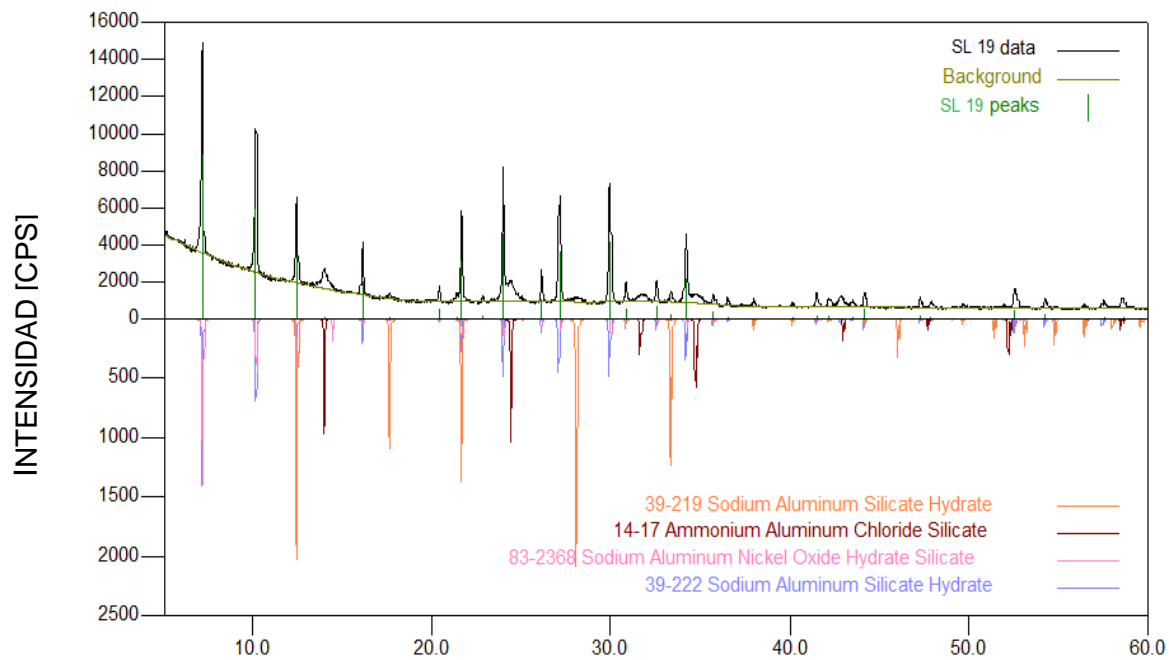
En el perfil de DRXP de la muestra **SL 18 (Figura 25)** se identifican dos tipos de señales, unos picos delgado y otros más anchos. Los picos más finos corresponden a la zeolita LTA con tarjeta PDF 39-223 y a la sodalita con tarjeta PDF 76-1639, mientras que los picos anchos corresponden a la fase de silicalita de amonio tarjeta PDF 14-17.

Se observa la presencia de una fase de óxido de nitrógeno con tarjeta PDF 75-391 que hace pensar que el material sintetizado es muy básico, con capacidad de adherir el óxido de nitrógeno (con comportamiento ácido) del ambiente en su superficie. En la industria existen concentradores de oxígeno que usan zeolitas como absorbentes del nitrógeno atmosférico, entonces esto podría corroborar la naturaleza del material obtenido, siendo esta totalmente básica.

En el perfil de DRXP de la muestra **SL 19 (Figura 26)** se observa la presencia de dos fases que pertenecen a la zeolita LTA (Aluminosilicato de sodio con tarjeta PDF 39.222 y con tarjeta PDF 39.219), aparecen por primera vez una fase asociada de un aluminosilicato de cloruro de amonio con tarjeta PDF 14-17 (picos anchos), y otra fase de un aluminosilicato con níquel con tarjeta PDF 83-2668. Al realizarse este tratamiento existían tres posibilidades de ubicación del metal en la zeolita: intercambiado, estructural o superficial.

La aparición de la fase de aluminosilicato con níquel de fórmula molecular $\text{Ni}_3 \text{Na}_4 (\text{Si}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{48})\text{O}_9(\text{H}_2\text{O})_{21}$ es asociada a un intercambio iónico en la zeolita tipo LTA, esto se fundamenta analizando el perfil de DRXP y su correspondiente fórmula molecular de la fase; además se observa un leve corrimiento el cual es generado por la inclusión del metal, sin afectar la estructura cristalina del sólido.

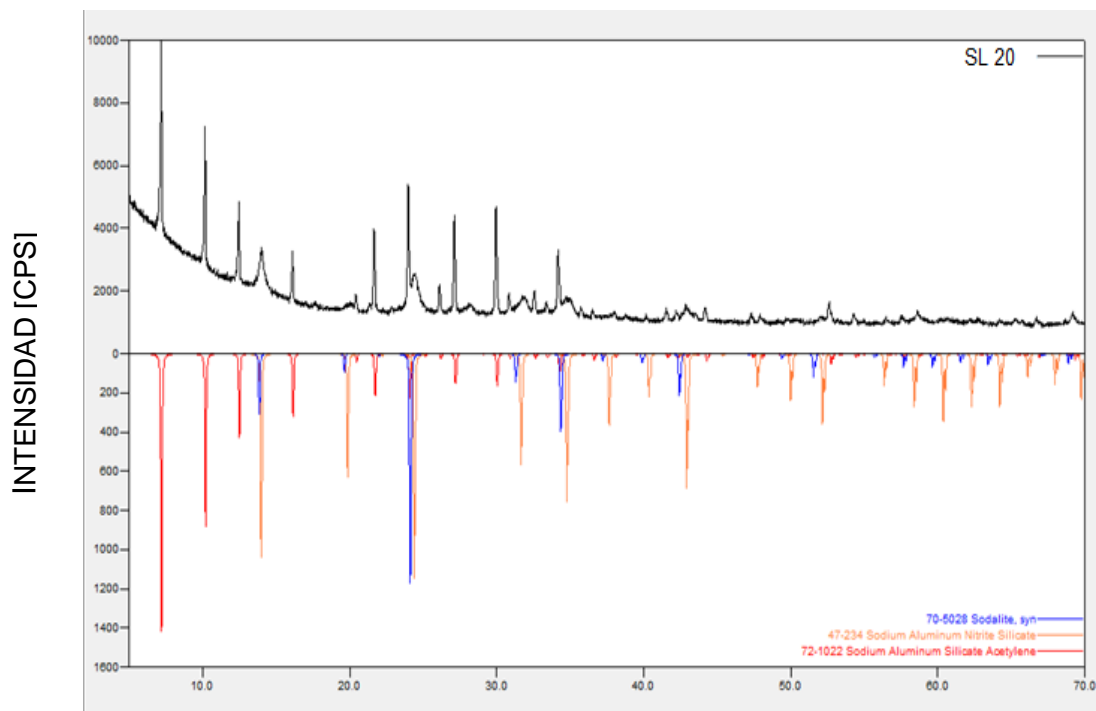
Figura 26 Perfil DRXP del sólido **SL 19**



En el perfil de DRXP de la muestra **SL 20 (Figura 27)** la impureza de la sodalita es más evidente, debido a la gran variedad de picos anchos relacionados a esta fase; la zeolita LTA no se encuentra.

Las fases observadas en este perfil son: Sodalita con tarjeta PDF 70-5028, nitrito de silicato de sodio y aluminio con tarjeta PDF 47-234 y aluminosilicato de sodio acetileno con tarjeta PDF 72-1022.

Figura 27 Perfil DRXP del sólido **SL 20**



Con los resultados anteriores se demuestra que el método de reconstrucción alcalina hidrotérmica es viable, porque da lugar a la formación de zeolitas LTA hecho que es fundamentado por las fases encontradas en los análisis de DRXP de las muestras tratadas por este método. Un factor importante a resaltar es la no presencia de fases correspondientes a los cationes níquel y cobalto, lo anterior indica que los cationes están en la zeolita, ya sea, depositados o estructuralmente.

6.8 TRATAMIENTO TÉRMICO

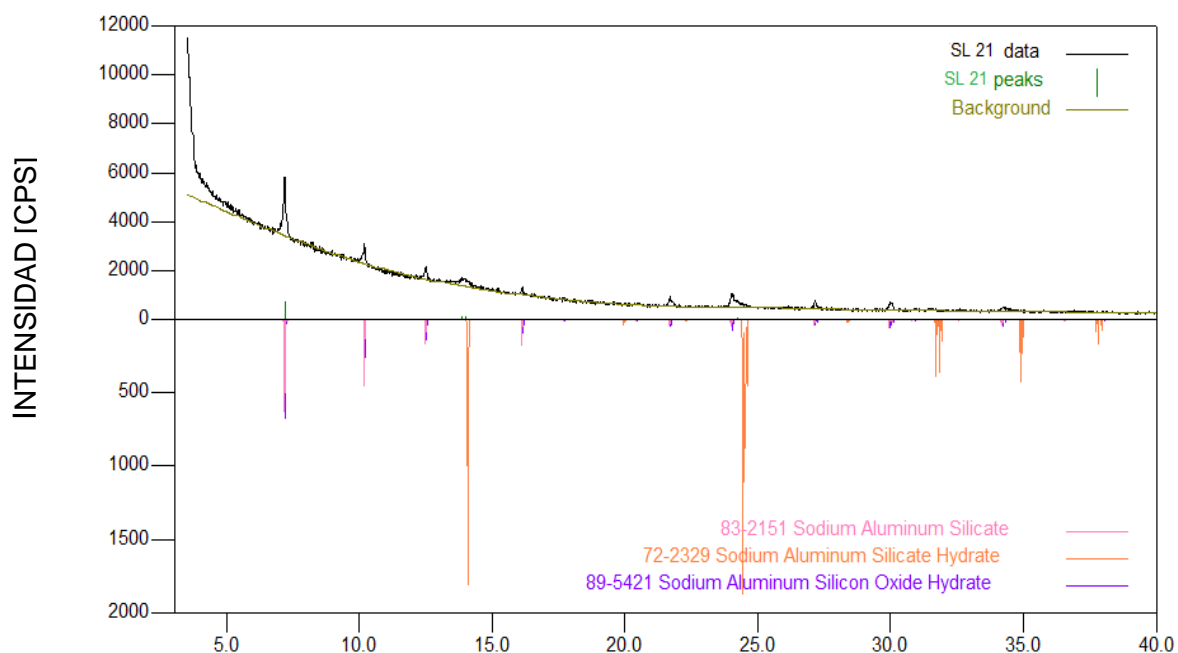
Ante la presencia de las fases sodalitas en los sólidos reconstruidos, se buscó aplicar tratamientos térmicos a altas temperaturas con el fin que la fase sodalita migrara a LTA. Con el fin de afectar la cristalina del sólido se realizó un enfriamiento de los sólidos bajo dos ratas a 100°C/h y 10°C/h.

El perfil de DRXP de la muestra **SL 21 (Figura 28)** se observan dos fases que concuerdan con aluminosilicatos de sodio de relación 1:1 Si/Al (tarjeta PDF 83-2151 y PDF 72-2369), con un alto grado de amorficidad. Esto permite suponer que

la ausencia de la fase sodalita en el material, permitió la migración hacia una zeolita LTA con el tratamiento térmico.

La aparición de la fase con tarjeta PDF 89-5421 pertenece al aluminosilicato con un metal de transición ya sea níquel o cobalto, esto evidencia la inclusión del metal en el material. En este caso no es posible determinar si el metal está en la estructura de la zeolita o en la superficie, pero con certeza no se encuentra para este caso realizando un intercambio iónico, pues se encuentra formando enlaces con un oxígeno el cual puede pertenecer a la estructura de la caja zeolítica o a los oxígenos libres en la superficie del material.

Figura 28 Perfil de material con Cobalto con un descenso de temperatura de 100°C/h

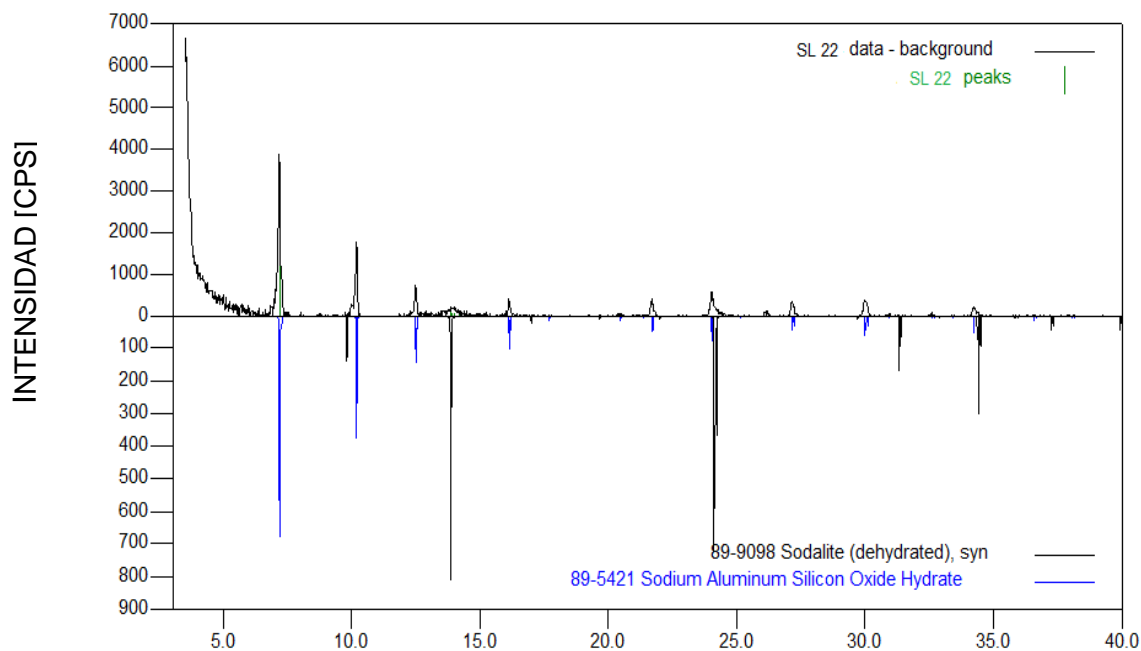


En el perfil de DRXP de la muestra **SL 22 (Figura 29)** se encuentra una fase de una zeolita LTA con un metal de transición que puede ser níquel o cobalto con tarjeta PDF 89-5421, además la presencia de una fase de sodalita con tarjeta PDF 89-9098. Con la aplicación del tratamiento térmico la fase sodalita no alcanzó a migrar hacia una LTA. Posiblemente en un tratamiento térmico adecuado se

obtengan fases de aluminosilicatos de relación 1:1 Si/Al como ocurrió con la muestra **SL 21**.

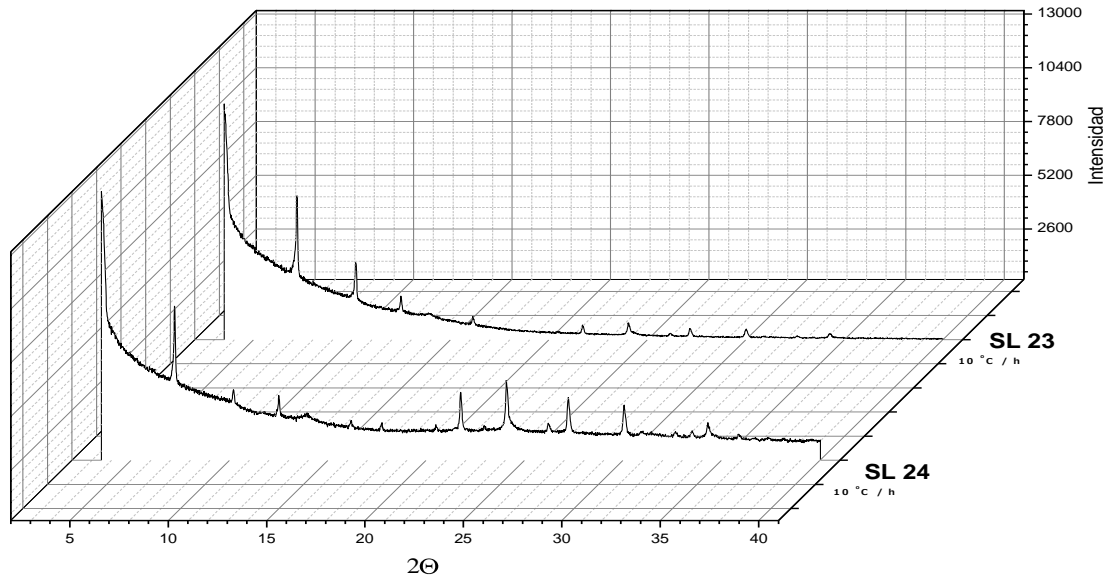
Para este caso de igual manera no es posible determinar la ubicación del metal en la zeolita puede ser estructural o superficial.

Figura 29 Perfil del material con Níquel con un descenso de temperatura de 100°C/h



En la **Figura 30** se comparan los perfiles de DRXP de las muestras **SL 23** (níquel) y **SL 24** (cobalto) a las cuales se les realizó un tratamiento térmico de descenso de temperatura a razón de 10°C/h. Se observa que no hay diferencias significativas entre los dos perfiles de los materiales sintetizados, se conserva la estructura de la zeolita LTA.

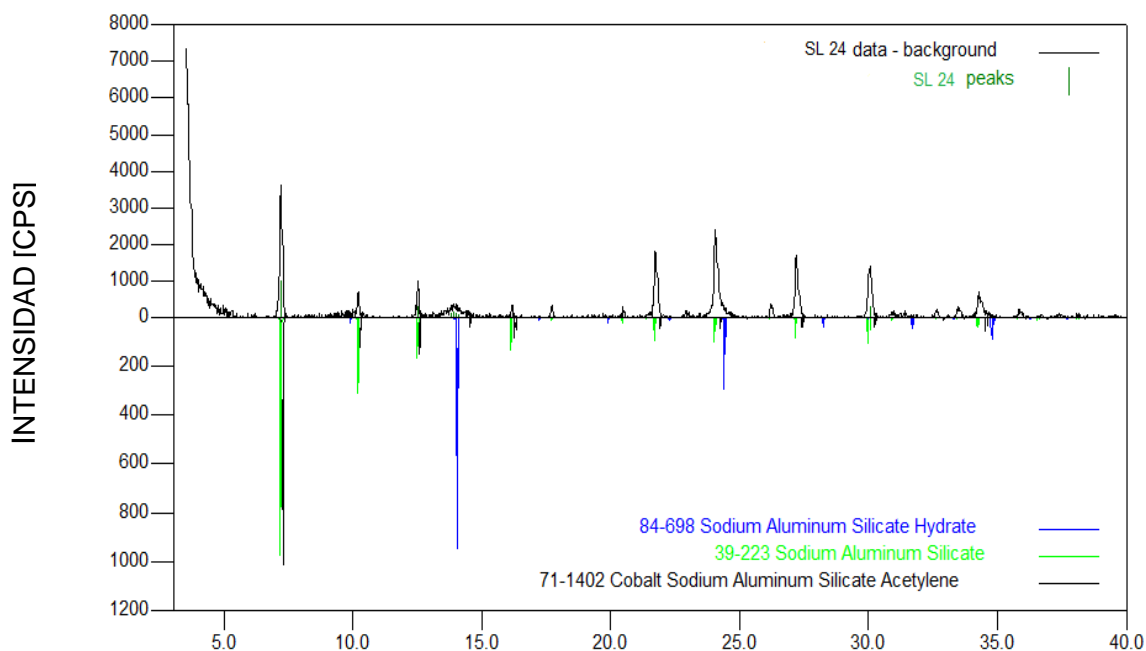
Figura 30 Comparación de los materiales con diferente metal realizando un descenso de la temperatura de 10° C/h.



En el análisis cualitativo de la muestra **SL 24 (Figura 31)** se observan 3 fases: un aluminosilicato de sodio hidratado con tarjeta PDF 84-6998, un silicato de sodio deshidratado con tarjeta PDF 39-223 y una fase de aluminosilicato de sodio intercambiado con cobalto con PDF 71-1402. La presencia de la fase con tarjeta PDF 71-1402 evidencia existencia de un metal de transición ya sea cobalto o níquel en el material; aunque no es posible asegurar su ubicación en la zeolita, puede ser estructural o superficial.

Este descenso de temperatura más lento permite una mejor cristalinidad, aunque ya sea con cualquiera de las dos rampas de enfriamiento el níquel y cobalto se encuentra en el material.

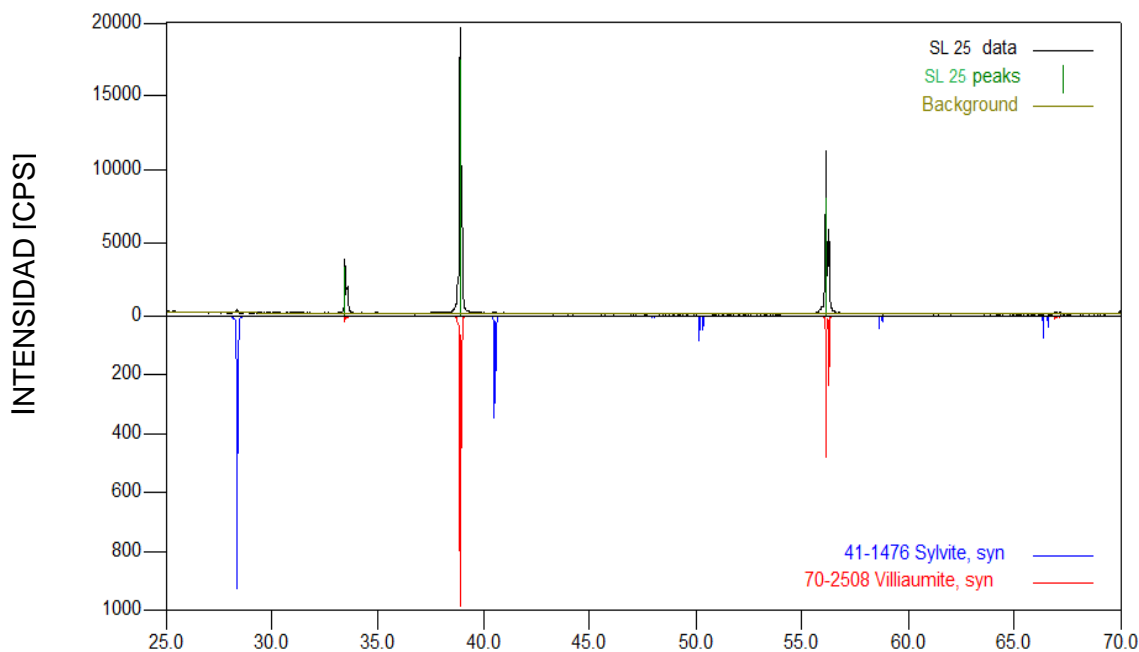
Figura 31 Perfil que muestra el análisis cualitativo del sólido **SL 24**



En la **Figura 32** se muestra el perfil de DRXP de la muestra **SL 25**, la cual se hizo reaccionar con la cantidad necesaria de nitrato de níquel para reemplazar el sodio total que había en la zeolita LTA. Se observó que no hay presencia de fases de zeolita tipo LTA.

Se muestran fases tipo Silvita con tarjeta PDF 41-1476 y Villaumita con tarjeta PDF 70-2508, la presencia de estas fases podría evidenciar que los componentes del sólido debido a un reordenamiento pueden cristalizar en este tipo de estructuras.

Figura 32 Perfil de DRXP del material **SL 25**



Valencia del cobalto en el material:

Para conocer el porcentaje de Co^{3+} en el material sintetizado se realizó una titulación por yodometria, en la cual se dan una serie de reacciones de oxidoreducción. La reducción del Co^{3+} a Co^{2+} favorece la generación de cloro molecular por la oxidación del cloruro presente en el ácido empleado para titular (HCl). Se empleó un montaje cerrado con atmosfera inerte de argón, el cual actuaba como gas de arrastre del cloro hacia una solución de yoduro de potasio con el cual reaccionaba generando yodo molecular.

La aparición de una coloración característica del yodo molecular en la solución que contenía KI indicaba la reducción del Co^{3+} a Co^{2+} , al no evidenciarse dicho cambio de coloración se concluyó que el estado de oxidación del Cobalto en la muestra es en su totalidad Co^{2+}

En el caso del material que contiene Níquel, este está presente en el sólido como Ni^{2+} , debido a que bajo estas condiciones de síntesis no es posible que este metal migre hacia la valencia 3+.

7. CONCLUSIONES

Es posible concentrar el SiO_2 contenido en la Diatomita y eliminar impurezas asociadas, empleando el proceso de lixiviación ácida. Se logró establecer que la secuencia de ácidos utilizados como agentes lixiviantes que eliminaron mayor cantidad de impurezas asociadas a óxido de aluminio y óxido de hierro, está dada por el tratamiento realizado a la muestra **SLSM 11 (H_2O_2 2%p/v - HCl 4%p/v, HNO_3 2%p/v, H_2SO_4 2%p/v)**, este hecho fue corroborado por medio de análisis de DRXP, FRX y AA.

La solubilización del silicio en forma de solución de silicato de sodio presente en la Diatomita es posible empleando un tratamiento alcalino al sólido resultante de la lixiviación ácida; de la misma forma se logró la solubilización del aluminio post-consumo de las anillas de las latas mediante reacciones con NaOH 3M formando una solución acuosa denominada oxohidróxido de aluminio. Estos procedimientos permiten generar precursores a partir de materia prima de bajo valor agregado para la síntesis de zeolitas LTA, haciendo estos materiales más asequibles en términos económicos y ambientales.

Por medio de síntesis hidrotérmica se logró sintetizar zeolitas tipo LTA a partir de los precursores obtenidos. En las cuales se encontraron diferentes fases asociados a aluminosilicatos de relación 1:1 Si/Al con diferentes modos de hidratación interna. Al variar los tiempos de envejecimiento se encontró que un aumento generaba cambio en los modos de hidratación interna de los aluminosilicatos por tanto el tiempo óptimo para realizar el tratamiento de envejecimiento es de 3h.

Se logró la desaluminación de la zeolita sintetizada utilizando una solución de HCl 0,1N; a mayores concentraciones de ácido el material perdía su estructura cristalina. Tratamientos posteriores con cloruro de amonio no afectan la estructura cristalina de la zeolita LTA, pero si generan la presencia de fases asociadas a otro tipo de zeolitas como la Faujasita NaX .

Se incorporaron níquel y cobalto en la zeolita, por medio de reconstrucción hidrotérmica con NaOH 3M seguido por un tratamiento térmico con descenso de la temperatura a razón de 10°C/h. Pero no fue posible determinar la ubicación exacta que ocupan los cationes en el material.

8. RECOMENDACIONES

- Caracterizar las zeolitas sintetizadas por técnicas como FRX, SEM, y Isotermas de absorción de N₂.
- Realizar estudios más detallados de los sólidos producidos en la desaluminación de la zeolita LTA con las diferentes concentraciones de ácidos.
- Realizar pruebas de actividad catalítica con los materiales sintetizados.
- Incluir otros metales en la zeolita LTA o en otro tipo de zeolitas.
- Realizar estudios más detallados para saber exactamente la posición del metal en la estructura de la zeolita.

9. PUBLICACIONES

Con ánimo de divulgar los resultados presentados en este trabajo de investigación, se realizaron dos comunicaciones en congresos internacionales.

VIII Congreso Internacional de Química, Ingeniería Química y Bioquímica. La Habana (Cuba), 9-12 de Octubre del 2012 con el trabajo titulado “SÍNTESIS DE ZEOLITAS LTA A PARTIR DE PRECURSORES DERIVADOS DE DIATOMITAS Y ALUMINIO POST-CONSUMO CON INCORPORACIÓN DE METALES DE TRANSICIÓN” en modalidad de poster (Ver ANEXO B).

LATIN AMERICAN SEMINAR OF ANALYSIS BY X-RAY TECHNIQUES (SARX 2012). Santa Marta (Colombia), 18-23 de noviembre del 2012 con el trabajo titulado “SÍNTESIS DE ZEOLITAS LTA A PARTIR DE PRECURSORES DERIVADOS DE DIATOMITAS Y ALUMINIO POST-CONSUMO CON INCORPORACIÓN DE METALES DE TRANSICIÓN” en la modalidad de poster (Ver ANEXO C).

BIBLIOGRAFÍA

Alvarado, J., Sotelo, M., Meza, D., Maubert, M., & Paz, F. (2013). Evaluación de la pontencialidad de una Chabasita natural mexicana en remoción de plomo en agua. *Rev. Int. Contam. Ambie.*, 29, 201-210.

Avendaño, L. (2011). Síntesis de zeolita LTA a partir de tamo de arroz. Caracterización y aplicación como suavizante de aguas residuales industriales. *TESIS DE GRADO*. Bucaramanga, Colombia: Universidad Industrial de Santander.

Baerlocher, C., Meier, W. M., & Olson, D. H. (27 de abril de 2013). *Atlas of Zeolite Framework Types*. Obtenido de <http://www.iza-structure.org>

Ballet, J. (2011). *Tierras de diatomeas, curiosidad natural al servicio de la industria*. Recuperado el 11 de Mayo de 2013, de Revista Creces: <http://www.creces.cl>.

Chica, T. (2011). Evaluación de diferentes niveles de tierra de Diatomeas aplicada en el agua de bebida, en la producción de pollos Broiler en la provincia de Santo Domingo de los Tsáchilas. *TESIS DE GRADO*. Riobamba, Ecuador: ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO.

Colella, C., & Gualtieri, A. (2007). Cronstedt's zeolite. *Microporous and Mesoporous materials*, 105, 213-221.

Cullen, J., & Allwood, J. (2013). Mapping the Global Flow of Aluminum: From Liquid Aluminum to End-Use Goods. *Environ. Sci. Technol.*, 47, 3057-3064. Recuperado el 6 de Mayo de 2013, de http://www.portaleso.com/portaleso/trabajos/tecnologia/materiales/metales_no_ferricos_noelia_2005/ayuda/produccional.html

- Cundy, C., & Cox, P. (2005). The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. *Microporous and Mesoporous Materials*, 82, 1-78. Recuperado el 16 de Mayo de 2013, de [http://bibliotecavirtual.unl.edu.ar:8180/tesis/bitstream/1/61/4/cap1%20\(1-50\).pdf](http://bibliotecavirtual.unl.edu.ar:8180/tesis/bitstream/1/61/4/cap1%20(1-50).pdf)
- Delgado, F. (2010). Síntesis de zeolita Y mediante el método de silanización de núcleos. *TESIS DE GRADO*. Madrid, España: Escuela superior de ciencias experimentales y tecnología.
- Gómez, J. (2001). Síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas de zeolitas básicas. *TESIS DOCTORAL*. Madrid, España: Universidad Complutense de Madrid.
- Gonzales, M., Gómez, N., Muñiz, J., Valencia, F. G., & Figueroa, H. (2012). Rendimiento del maíz de riego tratado con zeolita más fertilizantes en el estado de Guerrero. *Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas*, (6), 1129-1144.
- Imbert, F., Sosa, E., González, G., Aguirre, F., Rodríguez, P., Uzcátegui, Á., . . . Fernández, J. (14 de Marzo de 2012). Novedoso método para preparar materiales nanoporosos compuestos MFI/MCM-41 a partir de caolín venezolano. Efecto de la concentración de NaOH. *Avances en Química*, 7, 65-75.
- Jurado, M. &. (2008). Eliminación de aluminio de una zeolita tras su síntesis. *Tecnologías de sólidos*(457), 108-111.
- Kaeding, W., Chu, C., Young, L., Weinstein, B., & Butter, S. (1981). Selective alkylation of toluene with methanol to produce para-xylene. *J. Catal.*, 67, 159-174.
- Koller, H., Wolker, A., Villaescusa, L., Díaz-Cabañas, M., Valencia, S., & Cambor, M. (1999). Five-coordinate Silicon in high-Silica Zeolite. *J. Am. Chem. Soc*(121), 3368-3376.

- Lita, A., Ma, X., Meulnberg, R., Buuren, T., & Stiegman, A. (2008). Synthesis and Characterization of Phase-Pure Manganese(II) and Manganese(III) Silicalite-2. *Inorg. Chem*, 47, 7302-7308.
- Machuca, R. (2011). *Que es la Diatomea*. Recuperado el 10 de Mayo de 2013, de <http://diatomach.blogspot.com>.
- Merchán, I., & Quezada, J. (Enero de 2013). Reducción de amoníaco de la pollinaza de pollos Broiler mediante de la adicción de zeolita en la ración alimenticia durante el periodo de crianza en la parroquia paccha del cantón cuenca, provincia del azuay. *TESIS DE GRADO*. Cuenca, México.
- Milton, R. (1959). *Patente n° 2882243*. Estados Unidos.
- Minerales, A. &. (2011). Recuperado el 11 de Mayo de 2013, de <http://www.absorcat.com.ar>
- Moliner, M., Martínez, C., & Corma, A. (2013). Synthesis Strategies for Preparing Useful Small Pore Zeolites and Zeotypes for Gas Separations and Catalysis. *Chem. Mater.* .
- Motuzas, J., Julbe, A., Noble, R., Guizard, C., Beresneviciusc, Z., & Cot, D. (2005). Rapid synthesis of silicalite-1 seeds by microwave assisted hydrothermal treatment. *Microporous and Mesoporous Materials*, 80, 78-83.
- Naranjo, W., Gaviria, S., & Manosalva, S. (2007). Mineralogía y Geoquímica de Diatomitas (Boyacá, Colombia). *Geología Colombiana*, 32, 77-88.
- Parra, L. (2011). Síntesis y caracterización de Zeolitas tipo LTA A partir de Diatomita caracterización y aplicación en la remediación de efluentes industriales. *TESIS DE GRADO*. Bucaramanga, Colombia: Universidad Industrial de Santander.
- Pavón, A. (2009). ISOMERIZACIÓN DE α -PINENO SOBRE ZEOLITAS DE POROSIDAD JERARQUIZADA. *TESIS DE GRADO*. MADRID, España: Escuela Superior de ciencias Experimentales y Tecnología.

- Quiroz, N., Stashenko, E., Páez, E., & Martínez, J. (1999). Zeolitas NaY intercambiadas con metales de transición (Fe(ii), Co(II), Mo(II) Y Mn(II)) como catalizadores para la oxidación de Limoneno. *Revista Colombiana de Química*, 28, 45-53.
- Ramoá, F., Rodrigues, A., Rollmann, L., & Naccache, C. (1984). Zeolites: Science and Technology. NATO ASI Series.
- Russell, P., & Batchelor, D. (2001). SEM and AFM: Complementary techniques for surface investigations. *Miscroscopy and Analysis*, 9-12.
- Somerset, V., Petrik, L., White, R., Klink, M., Key, D., & Iwuoha, E. (2004). The use of X-ray fluorescence (XRF) analysis in predicting the alkaline hydrothermal conversion of fly ash precipitates into zeolites. *Talanta*, 64, 109-114. Recuperado el 2004, de http://imaisd.usc.es/riaidt/raiosx/formularios/UNED_Curso_Fluorescencia.pdf
- Suárez, V. (2003). La tierra de diatomea como insecticida y antiparasitario natural en bovinos. *TESIS*. La Pampa, Argentina. Recuperado el 14 de Mayo de 2013, de <http://www.produccion-animal.com.ar>.
- Thomas, T. L. (1962). *Patente nº 3033641*. Estados Unidos.
- Valdivieso Niño, I. f. (2013). Síntesis de zeolita LTA a partir de Clinker natural de "El Cerrejón" (La Guajira-Colombia) y aluminio post-consumo. *TESIS DE GRADO*. Bucaramanga, Colombia: Universidad Industrial de Santander.
- Weidentharler, C., & Schimidt, W. (2000). Thermal Stability and Thermal Transformations of Co(2) or Ni(2) Exchanged Zeolites A, X, Y. *Chem Mater*, 12, 3811-3820.
- Zhang, K., Schnoor, J., & Zeng, E. (2012). E-Waste Recycling: Where Does It Go from Here? *Environ. Sci. Technol.*, 46, 10861-10867.

Zhang, W., Smirniotis, P., Gangoda, M., & Bose, R. (2000). Bronsted and Lewis Acid sites in Dealuminated ZSM-5 and β Zeolite characterized by NH₃-STPD, FT-IR, and MAS NMR Spectroscopy. *J. Phys Chem*, 104, 4122-4129.

Zicovich, W., & Corma, A. (2000). Modifying the Catalytic Activity of Ti-Zeolites by Isomorphic Substitution of Si by Ge Atoms". A Periodic Quantum-Chemical Study. *J. Phys. Chem B*, 104, 4134-4140.

ANEXOS

Anexo A Ficha Técnica del Silicato de Sodio comercial



05621 Sodio silicato en solución

arís.

Para preguntas en general por favor contacte
a nuestro Servicio de Atención al Cliente:

Merck KGaA
Frankfurter Str. 250
64293 Darmstadt
Germany

Att. customer.service@merckgroup.com

Teléfono: +49 6151 72-0

Fax: +49 6151 72 2000

Correo electrónico:

customer.service@merckgroup.com

10 julio 2013

| Número de producto | Embalaje | Cant./Env. | Precio |
|--------------------|--------------------|------------|---------------------|
| 1056212500 | Frasco, plástico | 2.5 l | Precio sobre pedido |
| 1056219040 | Bidón de plástico | 40 kg | Precio sobre pedido |
| 1056219250 | Barril de plástico | 250 kg | Precio sobre pedido |

Los precios están sujetos a cambios sin notificación.

Información sobre producto

Número HS 2839 19 00

Datos químicos y físicos

Solubilidad en agua (20 °C) soluble
Densidad 1.35 g/cm³ (20 °C)
Valor de pH- 11.0 - 11.5 (50 g/l, H₂O, 20 °C)
Punto de ebullición >100 °C (1013 hPa)

Información de seguridad

Clase de almacenamiento 10 - 13 Otros líquidos y sustancias sólidas
WGK WGK 1 contamina ligeramente el agua
Disposal 14
Sales inorgánicas: categoría I. Soluciones neutras de estas sales: categoría D; antes del

vaciado controlar el valor del pH con tiras indicadoras universales de pH (art. 109535).

Datos toxicológicos

LD 50 oral

DL50 rata > 2000 mg/kg

© Merck KGaA, Darmstadt, Alemania, lscience(at)merck.es, 2013

Anexo B Certificado de participación en el VIII Congreso Internacional de Química, Ingeniería Química y Bioquímica.



QUIMICUBA'2012
VIII CONGRESO INTERNACIONAL DE QUÍMICA,
INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOQUÍMICA
8TH INTERNATIONAL CONGRESS ON CHEMISTRY,
CHEMICAL ENGINEERING AND BIOCHEMISTRY

LA HABANA/HAVANA, CUBA, OCTUBRE/OCTOBER, 9-12, 2012
HOTEL MELIA HABANA

La Sociedad Cubana de Química (SCQ) y el Comité Organizador se complacen en reconocer a: José Hernando Quintana Méndez (Colombia)

Sara Sánchez, J. A. Henao

por su participación en el VIII Congreso Internacional de Química, Ingeniería Química y Bioquímica de la SCQ, que se efectuó del 9 al 12 de octubre del 2012 en las instalaciones del Hotel Meliá-Habana, La Habana, Cuba, con el trabajo titulado:

Síntesis de Zeolitas a partir de precursores
extraídos de la Diatomita.

Presentado en la temática:

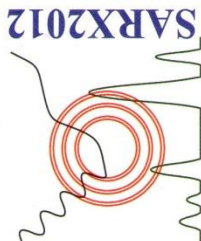
- QUÍMICA: ENSEÑANZA E HISTORIA
- QUÍMICA: ORGÁNICA
- QUÍMICA: INORGÁNICA Y ANALÍTICA
- QUÍMICA: FÍSICA Y COMPUTACIONAL
- QUÍMICA: MATERIALES Y NANOCIENCIAS
- QUÍMICA: INDUSTRIAL, INGENIERÍA Y AMBIENTAL
- QUÍMICA: PRODUCTOS NATURALES, MEDICINAL Y FARMACÉUTICA
- SIMPOSIO BIOQUÍMICA Y BIOLOGÍA MOLECULAR

En la condición de:

Delegado Conferencista Presentación Oral Póster

Participante Acompañante


Secretario Científico de la Temática
Sociedad Cubana de Química



**XIII LATIN AMERICAN SEMINAR OF
ANALYSIS BY X-RAY TECHNIQUES**
18 to 23 November 2012 in the Tamacá Hotel in Santa Marta - Colombia

CERTIFICATE

We certify that the Scientific Contribution entitled

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ZEOLITAS LTA A PARTIR DE PRECURSORES EXTRAÍDOS DE
LA DIATOMITA Y ALUMINIO POST-CONSUMO.

Has been presented at the

XIII Latin American Seminar of Analysis by X-ray Techniques

Authored by

Sánchez S., Henao J., Jose H, Quintana.

CHAIRMAN SARX2012

Organizing Committee

